

SÉRIE A, N° 568.

N° D'ORDRE :

1297

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES

DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES,

PAR

M. G. REBOUL,

Ancien élève de l'École Normale Supérieure,
Professeur agrégé au Lycée de Chartres.

1^{re} THÈSE. — RECHERCHES SUR LES PHÉNOMÈNES ÉLECTROCAPILLAIRES
ET THERMOÉLECTRIQUES DANS LES GAZ.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 3 avril 1908, devant la Commission d'Examen.

MM. LIPPMANN,

Président.

BOUTY,

LE CHATELIER,

Examinateurs.

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS, IMPRIMEUR-LIBRAIRE

DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,

Quai des Grands-Augustins, 55.

1908

SÉRIE A, N° 568.

N° D'ORDRE :

1297

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES,

PAR

M. G. REBOUL,

Ancien élève de l'École Normale Supérieure,
Professeur agrégé au Lycée de Chartres.

1^{re} THÈSE. — RECHERCHES SUR LES PHÉNOMÈNES ÉLECTROCAPILLAIRES
ET THERMOÉLECTRIQUES DANS LES GAZ.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 3 avril 1908, devant la Commission d'Examen.



MM. LIPPMANN,

BOUTY,

LE CHATELIER,

Président.

Examineurs.

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS, IMPRIMEUR-LIBRAIRE

DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,

Quai des Grands-Augustins, 55.

1908

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS.

	MM.	
Doyen.....	P. APPELL.....	Mécanique rationnelle.
Doyen honoraire.....	G. DARBOUX, Professeur.	Géométrie supérieure.
	L. TROOST.	
Professeurs honoraires.	CH. WOLF.	
	RIBAN.	
	LIPPMANN.....	Physique.
	BOUTY.....	Physique.
	BOUSSINESQ.....	Physique mathématique et Calcul des probabilités.
	PICARD.....	Analyse supérieure et Algèbre sup.
	H. POINCARÉ.....	Astronomie mathématique et Mécanique céleste.
	YVES DELAGE.....	Zoologie, Anatomie, Physiol. compar.
	G. BONNIER.....	Botanique.
	DASTRE.....	Physiologie.
	DITTE.....	Chimie.
	GIARD.....	Zoologie, Évolution des êtres organisés.
	KÖENIGS.....	
	VÉLAIN.....	Mécanique phys. et expérimentale.
	GOURSAT.....	Géographie physique.
Professeurs.....	CHATIN.....	Calcul différentiel et Calcul intégral.
	PELLAT.....	Histologie.
	HALLER.....	Physique.
	JOANNIS.....	Chimie organique.
	P. JANET.....	Chimie (Enseignement P. C. N.).
	WALLERANT.....	Physique (Enseignement P. C. N.).
	ANDOYER.....	Minéralogie.
	PAINLEVÉ.....	Astronomie physique.
	HAUG.....	Mathématiques générales.
	TANNERY.....	Géologie.
	RAFFY.....	Calcul différentiel et Calcul intégral.
	HOUSSAY.....	Applicat. de l'Analyse à la Géométrie.
	LE CHATELIER.....	Zoologie.
	N.....	Chimie.
	N.....	Chimie biologique.
	N.....	Zoologie, Anatomie, Physiol. compar.
	N.....	Physique.
	PUISEUX.....	Mécanique et Astronomie.
	LEDUC.....	Physique.
	HADAMARD.....	Calcul différentiel et Calcul intégral.
	MATRUCHOT.....	Botanique.
Professeurs adjoints....	MICHEL.....	Minéralogie.
	DAGUILLON.....	Botanique.
	BOUVEAULT.....	Chimie organique.
	BOREL.....	Théorie des fonctions.
	PRUVOT.....	Anatomie comparée.
	CAULLERY.....	Zoologie, Évolution des êtres organisés
Secrétaire.....	A. GUILLET.	

A

MON PÈRE.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

A

MONSIEUR G. LIPPMANN,

MEMBRE DE L'INSTITUT
ET DU BUREAU DES LONGITUDES.

Hommage de profonde reconnaissance
et de vive admiration.

PREMIÈRE THÈSE.

RECHERCHES

SUR LES

PHÉNOMÈNES ÉLECTROCAPILLAIRES

ET

THERMOÉLECTRIQUES DANS LES GAZ.

INTRODUCTION.

Les cas où la conductibilité des gaz semble due au bouleversement moléculaire, qui accompagne vraisemblablement toute réaction chimique, sont assez nombreux : oxydation du phosphore, combustions, gaz récemment préparés, formation d'ozone, etc. ; malheureusement dans tous ces cas l'action chimique est assez mal définie, et il paraît difficile d'établir la relation, même qualitative, qui existe entre la nature de ces réactions et l'ionisation produite.

Stanton ⁽¹⁾ a trouvé qu'une surface de cuivre chauffée décharge un corps électrisé négativement situé près d'elle, mais qu'elle cesse de le faire dès qu'elle est recouverte d'une couche d'oxyde. Si l'on produit dans une atmosphère d'hydrogène la réduction de cette couche d'oxyde, le conducteur sera déchargé s'il est électrisé positivement, mais seulement tant que durera la réduction : ainsi donc, une

(¹) STANTON, *Proceedings Roy. Soc.*, t. XLVII, 1889, p. 559.

oxydation serait accompagnée d'une émission de charges positives, une réduction d'une émission de charges négatives.

Je m'étais proposé, sur les conseils de M. Langevin, de voir si les faits signalés par Stanton étaient susceptibles de généralisation. Malheureusement, si l'oxydation intervient dans le phénomène, elle est tout à fait insuffisante pour expliquer l'émission des charges positives : le cuivre chauffé dans le gaz carbonique émet des charges positives en quantité presque aussi considérable que dans l'air, alors qu'il n'y a cependant aucune oxydation ; des métaux peu oxydables, comme l'argent, produisent une émission aussi grande que celle du cuivre, etc.

Bref, une action chimique, au sens ordinaire du mot, ne peut expliquer l'émission des charges électriques : on a cependant l'impression que cette émission est un phénomène de contact, car l'état de la surface métallique y joue un rôle essentiel ; c'est ce qui m'a amené à rattacher cette émission aux phénomènes thermo-électriques et à la théorie de la couche double.

J'ai donc été naturellement conduit à établir expérimentalement l'existence de cette couche double à la surface de séparation de deux milieux quelconques : c'est pourquoi j'ai essayé d'étendre aux gaz et liquides isolants les phénomènes électrocapillaires découverts par M. Lippmann.

Le premier Chapitre comprend l'étude des phénomènes électrocapillaires au contact du mercure et des isolants rendus conducteurs par les rayons X.

Le deuxième Chapitre a pour objet l'émission des charges produites par les métaux chauffés dans l'air et différents gaz à la pression atmosphérique.

Enfin, dans le troisième Chapitre, j'essaye de montrer comment la théorie électronique des métaux permet de rendre compte des résultats expérimentaux des deux premières Parties.

Ce travail a été fait presque entièrement au Laboratoire des recherches physiques de la Sorbonne.

J'adresse à M. Lippmann l'expression de ma reconnaissance la plus vive : non seulement je lui dois le grand bonheur d'avoir pu commencer mon éducation expérimentale, mais ses précieux conseils ont toujours été pour moi le point de départ des aperçus les plus originaux. Qu'il me soit également permis d'exprimer ma vive gratitude à M. Maneuvrier, directeur adjoint du Laboratoire des recherches, pour l'intérêt avec lequel il a suivi tous mes efforts et la libéralité avec laquelle il a mis à ma disposition les ressources du laboratoire, à M. H. Abraham, qui a bien voulu m'accueillir pendant les vacances scolaires au Laboratoire de l'École Normale, à M. P. Langevin, qui a été l'instigateur de ce travail, et à tous ceux qui, directement ou indirectement, m'en ont facilité l'exécution.

CHAPITRE I.

Extension aux gaz des phénomènes électrocapillaires.

I. — HISTORIQUE.

Dans la Thèse qu'il soutenait en 1875 devant la Faculté des Sciences, M. Lippmann mettait en évidence la relation, jusqu'alors insoupçonnée, qui existe entre la constante capillaire et la différence de potentiel au contact du mercure et d'un électrolyte. Ses expériences sont classiques et universellement connues.

On sait comment la théorie de la couche double d'Helmholtz interprète très simplement ces expériences : toute variation de la couche double par polarisation est accompagnée d'une variation de la constante capillaire (expérience de l'électromètre); inversement, une variation de la surface est suivie d'une libération de charges électriques (expérience de l'entonnoir).

Dans son Mémoire ⁽¹⁾, M. Lippmann se demande si les phénomènes qu'il vient de découvrir s'étendent aux corps isolants liquides ou gazeux.

M. Krouchkoll ⁽²⁾ a montré que les phénomènes existent au contact de l'eau acidulée et de liquides isolants tels que la benzine, l'éther et le sulfure de carbone, rendus légèrement conducteurs par un contact prolongé avec l'eau. Il refait les expériences de M. Lippmann en remplaçant le mercure par l'un de ces liquides organiques; il met ainsi en évidence, au contact de ces liquides et de l'eau acidulée, l'existence de phénomènes de polarisation analogues à ceux qui se produisent au contact mercure et eau acidulée.

C'est, semble-t-il, la seule tentative qui ait été faite dans la voie qu'indiquait M. Lippmann, et cependant l'hypothèse de l'existence d'une couche double au contact de deux corps quelconques isolants ou conducteurs s'était imposée aux physiciens.

On connaît depuis longtemps les anomalies de l'électrisation atmosphérique dans le voisinage des chutes d'eau, et l'électrisation produite par l'écrasement de gouttes sur une couche du même liquide a fait l'objet d'un très grand nombre de recherches.

Lenard ⁽³⁾ étudia cette question et découvrit que, quand une goutte d'eau rencontre dans sa chute un plateau de métal, cette eau prend une charge positive et l'air environnant une charge négative : il montra l'importance de l'état de pureté de l'eau et trouva des résultats de signes contraires avec de l'eau salée.

J.-J. Thomson ⁽⁴⁾ fit de cette question une étude approfondie ; il chercha, en mesurant la charge que prend

⁽¹⁾ LIPPMANN, *Thèse*, 1875, p. 40.

⁽²⁾ KROUCHKOLL, *Thèse*, 1889.

⁽³⁾ LENARD, *Wied. Ann.*, t. XLVI, 1892, p. 384.

⁽⁴⁾ J.-J. THOMSON, *Philosophical Mag.*, t. XXXVII, 1894, p. 341-359.

la goutte, l'influence des diverses conditions expérimentales sur le mode d'électrisation développé : de faibles variations dans la nature de l'eau employée (dissolution) se traduisaient par des variations considérables dans les quantités d'électricité émises.

Lord Kelvin ⁽¹⁾ a montré que le dégagement d'un gaz à travers une couche d'eau provoque dans le liquide l'apparition de charges positives alors que le gaz se charge négativement. L'addition à l'eau de diverses substances (sulfate de zinc par exemple) fait varier la grandeur et même le signe des charges produites par le barbotage.

Ces diverses expériences mettent donc en évidence ce fait qu'un subit changement de l'aire d'une surface est accompagné de la naissance de charges électriques; d'ailleurs Holmgren ⁽²⁾ reconnut que lorsque l'aire d'une surface d'eau varie rapidement, par exemple quand des ondes s'y propagent, une électrisation se manifeste positive sur l'eau, négative dans l'air.

C'est Lenard qui fit le premier l'hypothèse de l'existence d'une couche double, dont le feuillet positif serait sur l'eau et le feuillet négatif dans l'air; quand une goutte s'écrase, sa surface augmente et la couche double subit une action mécanique violente, qui en sépare les feuillets.

Les expériences de Lenard, J.-J. Thomson, Lord Kelvin ont été le point de départ d'un grand nombre de recherches; mais, quoique ces expériences rappellent l'expérience de l'entonnoir de M. Lippmann, il n'apparaît pas qu'aucun des expérimentateurs ait essayé de les ramener aux phénomènes électrocapillaires et ait tenté de montrer que, si une variation de la surface produit une variation de la couche double, inversement toute variation

⁽¹⁾ LORD KELVIN et MAC LEAN, *Proceedings Roy. Soc.*, t. LVII, 1895, p. 335.

⁽²⁾ HOLMGREN, *Sur le développement de l'électricité au contact de l'air et de l'eau* (*Société physiographique de Lund*, 1894).

de la couche double produit un changement de l'aire de la surface.

Cependant l'on sait depuis fort longtemps que la constante capillaire du mercure, au contact d'un gaz ou d'un liquide isolant, est loin d'être une constante et qu'elle présente les mêmes perturbations qu'au contact de l'eau acidulée en circuit ouvert : il doit donc exister dans les deux cas des phénomènes analogues. Il est vrai que l'on ne peut répéter l'expérience de l'électromètre capillaire qu'en fermant le circuit. Or on peut le faire facilement en rendant momentanément l'isolant conducteur par l'action des rayons X.

J'ai donc essayé d'établir l'existence de phénomènes électrocapillaires dans les cas où le gaz ou le liquide isolant est rendu conducteur par les rayons X : je n'ai eu qu'à répéter les expériences de M. Lippmann en remplaçant l'eau acidulée par l'isolant ionisé par les rayons Röntgen.

II. — EXPÉRIENCE DE L'ÉLECTROMÈTRE CAPILLAIRE.

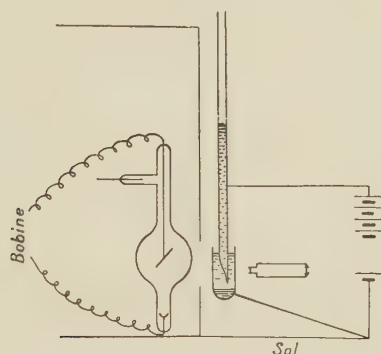
1. *Dispositif.* — L'électromètre est formé d'un tube de verre de 1^{cm} environ de diamètre. L'une des extrémités a été effilée, formant une pointe capillaire d'environ $\frac{1}{10}$ de millimètre de diamètre intérieur. On introduit dans le tube du mercure de façon à avoir une colonne de quelques centimètres de longueur. Un fil de platine, soudé au tube, permet de mettre le mercure du tube à un potentiel connu, au moyen d'une batterie de petits accumulateurs, dont l'un des pôles est au sol.

Un microscope, braqué sur le ménisque inférieur du mercure, permet de suivre les variations du niveau : une échelle micrométrique, placée dans le champ du microscope, permet en même temps de mesurer ces variations. Une division de la graduation vaut $\frac{1}{50}$ de millimètre.

La partie supérieure du tube communique avec un

manomètre à pression variable, qui permet d'amener le niveau du mercure dans le champ du microscope. La pointe de l'électromètre plonge dans une cuve en verre très mince au fond de laquelle se trouve du mercure relié au sol.

Fig. 1.



Un tube focus est placé dans une caisse en plomb reliée au sol. Une petite fenêtre, ménagée dans la caisse et fermée par une grille métallique, laisse passer un faisceau de rayons qui tombent sur la cuve. Tout le système étant au sol, l'électromètre se trouve à l'abri des phénomènes d'influence, qui peuvent provenir du fonctionnement de la bobine et du tube focus.

2. *Expériences avec des liquides faiblement conducteurs.* — Si l'on place dans la cuve de l'alcool ordinaire, lorsqu'on établit une différence de potentiel entre le mercure du tube et celui de la cuve, on voit le ménisque se déplacer dans le tube capillaire sans qu'il soit nécessaire d'actionner le tube à rayons X.

Si le pôle négatif de la batterie communique avec le mercure de la pointe, on voit le niveau du mercure monter dans le tube, passer par un maximum, puis se mettre à descendre et couler. La constante capillaire a donc aug-

menté, atteint une valeur maxima, puis s'est mise à décroître.

Si c'est le pôle positif de la batterie qui communique avec le mercure de la pointe, le niveau descend dans le tube et finit par couler.

La vitesse avec laquelle se déplace le niveau du mercure dépend de la différence de potentiel qu'on a établie; le déplacement, très lent avec quelques accumulateurs, devient très rapide avec un grand nombre d'accumulateurs. En effet, plus est intense le champ électrique, plus est grande, dans un même temps, la charge électrique transportée, plus est rapide la variation de la différence de potentiel au contact mercure-alcool et par suite la variation de la constante capillaire.

La même expérience peut être répétée en prenant de l'éther au lieu d'alcool : le niveau monte dans le tube quand le pôle négatif est au tube et passe par un maximum. Il descend quand c'est le pôle positif qui est à la pointe.

Il faut donc admettre, au contact mercure-alcool ou mercure-éther, l'existence d'une couche double de même sens que celle que l'on admet au contact mercure-eau acidulée : le feuillet positif de cette couche est sur le mercure, le feuillet négatif sur l'alcool ou éther; une simple action électrostatique ne peut expliquer les résultats précédents, quel que soit le sens du champ, cette action ne pourrait se manifester que par une attraction.

Si l'on remplace l'alcool par de la benzine non cristallisable, les mêmes phénomènes se produisent, mais beaucoup plus lents et avec des champs beaucoup plus intenses; alors que tout à l'heure l'on avait, avec une différence de potentiel d'une cinquantaine de volts, des déplacements de plusieurs divisions par seconde, dans le cas de la benzine il faut, avec un champ de plus de 500 volts, attendre plusieurs minutes pour avoir des déplacements appréciables.

Par exemple, avec un champ de 450 volts :

	Déplacement du ménisque de :	Temps en minutes.
Pôle positif au tube. }	58 à 52	10
	52 à 45	15
	45 à 42	6

Le niveau descend quand le mercure du tube est positif.

	Déplacement du ménisque de :	Temps en minutes.
Pôle négatif au tube. }	46 à 50	10
	50 à 54	10
	54 à 57	10
	57 à 60	10
	60 à 62	10

Le niveau monte quand le mercure du tube est négatif. On voit, en outre, que le déplacement se ralentit à mesure que le niveau du mercure monte; au bout d'un certain temps le niveau se fixe sans qu'on le voie redescendre. Il est vraisemblable que le déplacement est devenu tellement lent que les déperditions électriques viennent masquer le phénomène et empêchent la mise en évidence du maximum.

Quoi qu'il en soit, la constante capillaire augmente quand la pointe est négative, elle diminue quand elle est positive.

En résumé, les liquides organiques médiocrement conducteurs présentent des phénomènes de polarisation analogues à ceux que donnent les électrolytes. Il est probable que, même avec les meilleurs liquides isolants, on pourrait mettre en évidence des phénomènes analogues, en employant des champs électriques suffisamment intenses, mais alors les phénomènes d'influence viendraient peut-être masquer le phénomène : il est donc plus simple d'augmenter la conductibilité de ces isolants en les soumettant à l'action des rayons X.

3. *Expériences avec des liquides ionisés.* — Lorsqu'on met dans la cuve de la benzine cristallisable exempte de thiophène, on ne constate aucun déplacement du niveau, du moins sous un champ de 450 volts. Par exemple, laissé pendant 1 heure et demie en communication avec le pôle d'une batterie de 220 accumulateurs, le ménisque n'a pas varié.

On peut prévoir que le déplacement, s'il existe quand on ionise le liquide, ne peut être que très lent, étant données la faiblesse des charges mises en jeu et la grande capacité d'un électromètre capillaire. Curie (1) a trouvé que la conductibilité de la benzine ionisée était de $4 \cdot 10^{-14}$ mho par centimètre cube. Si la distance entre le mercure de la pointe et celui de la cuve est d'environ 1^{cm}, lorsque le champ est de 500 volts la charge mise en jeu par seconde et par centimètre carré sera d'environ $2 \cdot 10^{-11}$ coulomb. La capacité de l'électromètre étant de plusieurs microfarads par centimètre carré, la variation de la différence de potentiel au contact du mercure et de la benzine sera de l'ordre de 10^{-6} volt pour 1 seconde. Si nous admettons que les différences de potentiel appréciables à l'électromètre sont de l'ordre de 10^{-3} volt, on voit qu'il faudra plus de 10 minutes pour avoir une variation très nette du niveau.

Voici ce qu'a donné l'expérience :

Un champ de 220 accumulateurs étant établi, quand on actionne le tube focus on constate un déplacement lent, il est vrai, mais très net du niveau du mercure dans la pointe capillaire. Ce déplacement ne se manifeste pas immédiatement après qu'on a actionné le tube, mais au bout d'un certain temps; de même il subsiste quelque temps après que le faisceau de rayons X a été supprimé.

(1) CURIE, *Comptes rendus*, t. CXXXIV, 1902, p. 422.

Sans rayons X.

Champ.	Déplacement de :	Temps en minutes.
+ 440	0	30
— 440	0	30

Avec rayons X.

+ 440	50 à 48	25
»	48 à 46	17
»	46 à 44	10
»	44 à 42	10
»	42 à 40	10
»	40 à 32	55
— 440	32 à 36	30
»	36 à 38	10
»	38 à 43	20
0	43 à 43	15
»	43 à 43	20
— 440	43 à 44	3
»	44 à 45	2
»	45 à 48	6
»	48 à 50	4

On voit que, lorsque le mercure du tube est négatif, le niveau monte et qu'il s'abaisse quand il est positif. On remarquera aussi que le déplacement du niveau augmente de rapidité avec le temps; ceci tient à ce que la conductibilité de la benzine ne s'établit pas immédiatement et augmente quand les rayons agissent toujours. Un moment après avoir supprimé les rayons X on constate encore des déplacements du niveau sous l'influence de champs électriques, par suite de l'ionisation résiduelle du diélectrique liquide.

Interprétées dans l'hypothèse de la couche double, ces expériences amènent à fixer le feuillet positif de cette couche double sur le mercure et le feuillet négatif dans le liquide diélectrique.

4. *Expériences dans les gaz ionisés.* — Les expériences sont plus délicates et l'observation du phénomène un peu plus difficile, car il se produit à l'air une adhérence du mercure au verre, qui s'oppose au déplacement du ménisque et empêche parfois l'observation de la variation du niveau; on supprime cette adhérence au moyen de légers chocs sur le pied de l'appareil. On donne d'ailleurs plus de mobilité au mercure en le promenant plusieurs fois, au moyen du manomètre, dans la pointe de l'électromètre; il est aussi nécessaire que cette pointe ne soit pas très capillaire, de $\frac{1}{5}$ à $\frac{1}{10}$ de millimètre environ.

Si le tube focus ne fonctionne pas, quel que soit le sens du champ entre le mercure du tube et celui de la cuve, on ne constate aucun déplacement du ménisque; mais, si l'on rend le gaz conducteur au moyen d'un faisceau de rayons Röntgen, on aperçoit un déplacement du niveau: il descend quand le mercure de la pointe est positif, il monte quand il est négatif; le phénomène est donc de même sens que dans l'alcool ou la benzine et que dans l'eau acidulée.

	Champ.	Déplacement de :	Temps en secondes.
Sans rayons X....	o	52 à 52	120
Avec rayons X....	o	52 à 53	120

Le niveau est à peu près immobile.

Sans rayons X....	+ 440	53 à 53	120
Avec rayons X....	»	53 à 35	120

Le niveau descend.

Sans rayons X....	— 440	35 à 35	120
Avec rayons X....	»	35 à 62	120

Le niveau monte.

En renversant alternativement le sens du champ, on voit le niveau monter et descendre successivement.

Champ.	Déplacement de :	Temps en secondes.
+440	60 à 35	120
-440	35 à 60	120
+440	63 à 37	120
-440	31 à 56	120

La vitesse de déplacement dépend essentiellement du point où se trouve le ménisque dans la pointe capillaire; si l'on suit, pendant un temps assez long, le déplacement de ce ménisque dans la pointe, les résultats qu'on trouve sont très variables, ce qui met en évidence la grande influence du point de contact mercure-verre et de l'adhérence qui s'y produit. Ainsi, en maintenant un champ constant de 220 accumulateurs, on obtient les résultats suivants :

Pôle positif à la pointe.

Champ.	Le niveau descend de :	Temps en secondes.
+440	10 divisions	54
»	» »	47
»	» »	35
»	» »	59
»	» »	52
»	» »	40
»	» »	56
»	» »	61
»	» »	62
»	» »	69
»	» »	71
»	» »	71
»	» »	77
»	» »	88
»	» »	88
»	» »	73
»	» »	102

Pôle négatif à la pointe.

Champ.	Le niveau monte de :	Temps en secondes.
—440	10 divisions	60
»	» »	75
»	» »	81
»	» »	77
»	» »	81
»	» »	80
»	» »	76
»	» »	86
»	» »	76
»	» »	85

On voit que ces résultats sont loin d'être constants; on constate, en outre, que la vitesse de déplacement va en diminuant de plus en plus; cela tient sans doute à ce que, lorsque le niveau descend, à mesure que le tube devient plus étroit l'adhérence mercure-verre devient plus importante et, lorsque le niveau monte, à ce que le déplacement ralentit à mesure qu'on approche du maximum. Il arrive même un moment où le niveau se fixe à peu près, mais il ne descend pas comme on pourrait s'y attendre; on ne peut pas mettre en évidence un maximum de la constante capillaire aussi nettement qu'on le fait avec de l'eau acidulée ou avec des liquides faiblement conducteurs.

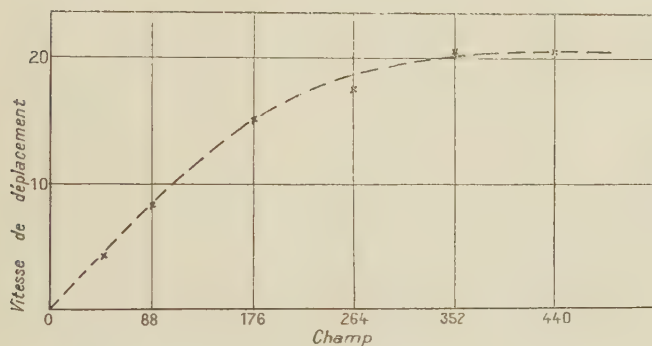
Remarquons, en outre, que les déplacements du niveau sont plus rapides dans ce cas que dans celui de la benzine rendue conductrice par rayons X.

Si l'on veut avoir des résultats à peu près comparables il est nécessaire de faire, par des renversements alternatifs du champ, les mesures toujours dans la même partie du tube capillaire :

Champ.	Déplacement de :	Temps en secondes.
+440	50 à 30	78
—440	30 à 50	79
+440	50 à 30	77
—440	30 à 50	80

Dans ces conditions, les résultats sont suffisamment concordants pour qu'on puisse essayer de mettre en évidence l'influence du champ. On sait que les charges extraites du gaz par le champ électrique n'augmentent pas constamment avec ce champ, mais tendent vers une limite (courant de saturation); comme la variation de la constante capillaire est d'autant plus rapide que les charges apportées sont plus grandes, on peut s'attendre

Fig. 2.



à trouver une valeur limite de la vitesse de déplacement quand on augmente la différence de potentiel entre le mercure de la pointe et celui de la cuve.

Champ.	Déplacement de :	Durée en secondes.	
		— — — — —	
+440	50 à 30	94	
—440	30 à 50		98
+440	50 à 30	96	
—440	30 à 50		96
+440	50 à 30	92	
—440	30 à 50		90
+352	50 à 30	95	
—352	30 à 50		110
+352	50 à 30	90	
—352	30 à 50		100

Champ.	Déplacement de :	Durée en secondes.	
			
+264	50 à 30	120	
—264	30 à 50		126
+264	50 à 30	119	
—264	30 à 50		130
+176	50 à 30	130	
—176	30 à 50		177
+176	50 à 30	133	
—176	30 à 50		185
+ 88	50 à 40	115	
— 88	40 à 50		167
+ 45	50 à 55	120	
— 45	55 à 50		180
o	50 à 50,5	120	

Ces résultats mettent en évidence d'une façon très nette le courant de saturation.

5. *Conclusion.* — Il se dégage des résultats précédents que l'expérience de l'électromètre capillaire s'étend aux isolants liquides ou gazeux : on peut considérer cela comme une confirmation de l'hypothèse de l'existence d'une couche double au contact de deux corps hétérogènes quelconques.

Nous essayerons dans le Chapitre III de préciser cette hypothèse; pour le moment nous entendrons par *couche double* deux couches électriques uniformes, égales et de signe contraire, séparées par un intervalle extrêmement petit. M. Lippmann ⁽¹⁾ a montré qu'avec les données de ses expériences, on peut calculer cet intervalle, et, dans le cas du mercure-eau acidulée, il trouve une épaisseur égale à $\frac{1}{3,5} \times 10^{-7}$, ce qui est de l'ordre de grandeur du diamètre d'une molécule, donné par la théorie cinétique des gaz. Il est facile de voir que cet intervalle doit être notable-

(¹) LIPPMANN, *Comptes rendus*, t. LXXXV, p. 687.

ment plus grand dans le cas du contact mercure-air. On sait que des rayons Röntgen donnent, pour une intensité moyenne, des densités électriques de l'ordre de 4×10^{-3} unité électrostatique, c'est-à-dire de $\frac{4}{3} \times 10^{-12}$ coulomb par centimètre cube. Le courant de saturation étant atteint et la distance entre le mercure de la pointe et celui de la cuve étant d'environ 1^{cm}, la charge qui arrivera sur la couche double, par unité de surface, sera dans une seconde de l'ordre de 10^{-12} coulomb. Si la capacité de cette couche double est, comme dans le cas du mercure-eau acidulée, de l'ordre de plusieurs microfarads par centimètre carré, la variation de la différence de potentiel au contact sera de 10^{-7} volt environ par seconde; si nous admettons qu'il faut, pour produire une variation appréciable de la constante capillaire, une variation de la différence de potentiel de l'ordre de 10^{-3} volt, on voit qu'il faudrait plusieurs heures pour avoir un déplacement appréciable. Or, l'expérience donne des déplacements très sensibles en quelques secondes, c'est-à-dire dans un temps mille fois plus court; il faut donc admettre que la variation de la différence de potentiel n'a pas été de l'ordre de 10^{-7} volt, mais de 10^{-4} , ce qui suppose la capacité de la couche double 10^{-3} fois plus petite et, par conséquent, la distance qui sépare les deux feuillets 10^3 fois plus grande; l'intervalle serait donc de l'ordre de $\frac{1}{3} \times 10^{-4}$, ce qui est de l'ordre de grandeur du libre parcours moyen de 1^{mol} d'air, donné par la théorie cinétique des gaz.

Remarquons que J.-J. Thomson ⁽¹⁾, dans la discussion de l'hypothèse faite par Lenard pour expliquer l'ionisation par chute d'eau, arrive à cette conclusion que, pour qu'il puisse y avoir rupture des feuillets de la couche double, il faut que ces feuillets soient à une distance rela-

(¹) J.-J. THOMSON, *Les décharges électriques dans les gaz.*

tivement considérable, beaucoup plus grande en tout cas que la distance qui dans une molécule ordinaire sépare les atomes chargés positivement de ceux chargés négativement, par conséquent plus grande que le diamètre d'une molécule.

III. — EXPÉRIENCE DE L'ENTONNOIR.

Puisqu'une modification de la couche double produit une variation de la surface, réciproquement, une brusque variation de la surface devra être accompagnée d'une modification de la couche double, par suite d'une électrisation du mercure et du milieu environnant.

Il n'y a donc qu'à répéter l'expérience de M. Lippmann : si l'on fait écouler du mercure par une pointe effilée, quand on réunit le mercure de l'entonnoir au mercure à l'arrivée, il doit se manifester un certain courant électrique.

Ainsi conçue, l'expérience constitue un égalisateur de potentiel : les gouttes en se formant se chargent par influence, le mercure de l'entonnoir se met au potentiel du point où les gouttes se forment et ces dernières viennent céder leur charge au mercure du bas.

Sir W. Thomson ⁽¹⁾ a indiqué cette méthode par écoulement d'un liquide pour mesurer la différence de potentiel qui existe entre ce liquide et différents métaux. Ces égalisateurs de potentiel sont également employés pour l'étude de l'électrisation atmosphérique.

Pendant assez longtemps on a admis que la différence de potentiel du liquide et du métal d'un cylindre environnant la pointe où se produit l'écoulement intervenait seule, le gaz qui les sépare n'ayant aucune action; cette hypothèse est actuellement abandonnée et l'on a mis en

⁽¹⁾ Sir W. THOMSON, *Reprint of papers on elect. and magn.*, § 402.

évidence l'influence de la nature du gaz qui remplit l'égalisateur de potentiel, ce qui montre bien l'existence à la surface de séparation du métal et du gaz environnant d'une différence de potentiel bien définie et intervenant dans le phénomène.

M. Gouré de Villemontée ⁽¹⁾ montre l'action du milieu isolant de la façon suivante : il produit l'écoulement d'un même liquide dans deux égalisateurs de potentiel identiques montés en opposition ; quand dans les deux vases se trouve de l'air, il n'y a aucune différence de potentiel entre les deux liquides qui s'écoulent ; si l'on met dans l'un de l'air, dans l'autre du gaz carbonique, l'électromètre accuse entre les deux une différence de potentiel. Il y a donc à la surface de séparation liquide-air une couche double qui n'est pas la même que celle qu'il y a à la surface de séparation liquide-gaz carbonique, ces deux couches doubles intervenant de façon particulière dans le phénomène.

Les expériences de M. Pellat ⁽²⁾ sur les différences de potentiel des métaux mettent aussi très nettement en évidence l'influence des couches électriques doubles qui recouvrent les deux métaux à leur surface de séparation d'avec le gaz environnant ; M. Pellat montre que la différence qui existe entre ces deux métaux séparés par une mince couche gazeuse varie d'une façon considérable avec l'état de la surface de ces métaux, une modification en apparence légère dans les propriétés physiques ou chimiques de la surface métallique produisant des variations très sensibles de la différence de potentiel ; des changements dans la nature et la pression du gaz qui sépare les deux métaux se traduisent aussi par des modifications de cette différence de potentiel.

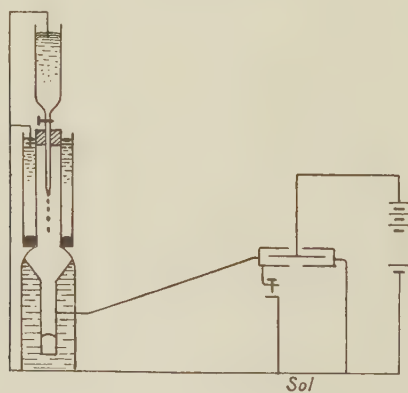
(1) GOURÉ DE VILLEMONTÉE, *Journal de Physique*, 3^e série, t. X, p. 76.

(2) PELLAT, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 5^e série, t. XXIV, 1881, p. 1.

Les expériences précédentes justifient donc en partie l'hypothèse d'une couche double à la surface de séparation d'un métal et du milieu environnant quel qu'il soit; elles nous montrent que, dans les égalisateurs de potentiel, cette couche doit intervenir; enfin elles nous font voir que, pour répéter l'expérience de l'entonnoir d'une façon correcte, il est indispensable de se mettre à l'abri des phénomènes d'influence; le mercure qui s'écoule doit être au même potentiel que le milieu environnant.

2. *Dispositif.* — L'entonnoir est formé par un récipient cylindrique muni d'un robinet permettant de régler la vitesse d'écoulement. Le récipient est terminé par une pointe effilée par laquelle se produit l'écoulement. Cette pointe est protégée de la façon suivante : elle est entourée

Fig. 3.



d'un récipient à double paroi, la paroi intérieure étant en verre; entre les deux parois on peut verser du mercure. La paroi de verre a été lavée aux acides et à l'eau et séchée sans frottement de façon qu'il n'y ait aucune charge sur elle.

Le mercure expérimenté est divisé en deux parties; l'une est versée dans l'entonnoir, l'autre dans le récipient

à double paroi; les deux sont reliées au sol par un même fil de cuivre. Dans ces conditions, il n'y a aucune différence de potentiel entre le mercure qui forme les gouttes et le milieu environnant.

Les gouttes tombent dans un cylindre de Faraday. Il est évident que, indépendamment de ce qui se passe au moment où la goutte s'écrase, le cylindre de Faraday accusera la charge qu'avait la goutte de mercure au moment où elle a quitté l'entonnoir. Le cylindre est relié à l'une des paires de quadrants d'un électromètre du type Curie, l'autre paire de quadrants étant au sol et l'aiguille chargée, au moyen de petits accumulateurs, à un potentiel de 50 volts. Un interrupteur, actionné à distance par un électro-aimant, permettait d'isoler à volonté la paire de quadrants en communication avec le cylindre de Faraday. Électromètre et fils de connection sont protégés électrostatiquement.

En ouvrant le robinet, on provoque l'écoulement du liquide aussi lent qu'on le veut. On isole alors la paire de quadrants qui est au cylindre; si les gouttes apportent une charge électrique avec elles, l'aiguille de l'électromètre dévie. On suit le déplacement de l'aiguille au moyen du spot lumineux qui vient se faire sur une échelle placée à 1^m, 50 de l'électromètre; un chronomètre à $\frac{1}{5}$ de seconde permet de mesurer la vitesse du déplacement, vitesse qui est proportionnelle à la quantité d'électricité apportée au cylindre.

S'il y a au contact mercure-air une couche double dont le feuillet positif est sur le mercure, quand la goutte se forme, il y a apparition de charges positives à sa surface; en tombant elle emporte ces charges qu'elle vient abandonner au cylindre; l'électromètre accusera donc des charges positives. Quant au mercure qui reste dans le récipient, il devra se charger négativement; pour mesurer la charge du mercure qui reste dans l'entonnoir, il suffit

de faire un changement de connection. La partie supérieure de l'entonnoir est placée dans un cylindre de laiton qui est mis au sol, et le mercure est relié à la paire de quadrants de l'électromètre qu'on peut isoler à volonté. La pointe par laquelle se produit l'écoulement est toujours placée dans le cylindre protecteur spécial. Le récipient dans lequel tombe le mercure est au sol et la mesure se fait comme dans le premier cas.

3. *Influence de la nature des parois.* — La nature des parois de la pointe où se forment les gouttes a une influence considérable. Les expériences ont été faites avec des récipients de verre, des parois de paraffine des récipients métalliques dont quelques-uns s'amalgamaient.

Les conducteurs ont donné des résultats tout différents de ceux qu'on a obtenus avec les isolants.

Quand on produit l'écoulement à travers une pointe de verre, on constate que les gouttes qui arrivent au cylindre de Faraday accusent une charge négative, alors que le mercure qui reste dans l'entonnoir se charge positivement; ce sont des résultats de signe contraire à ceux qu'on s'attend à trouver. Par exemple, avec une pointe fraîchement étirée et un écoulement goutte à goutte du mercure, le cylindre de Faraday accuse les charges suivantes :

Division.	Temps en secondes.
0	0
— 6	60
—10	130
—14	180
—18	240
—34	540

La déviation indique une charge négative.

En reliant l'électromètre au mercure de l'entonnoir, la déviation indique des charges positives.

En augmentant la vitesse d'écoulement, les charges apportées augmentent très rapidement.

Le même phénomène se présente avec des parois de paraffine; le récipient était formé d'un tube cylindrique fermé à une de ses extrémités par un bouchon de paraffine. Avec une pointe d'aiguille on perceait un trou dans la paroi inférieure. Si l'on dispose le cylindre dans l'écran spécial, on constate encore que le cylindre de Faraday accuse des charges négatives, alors que le mercure de l'entonnoir se charge positivement.

Les parois métalliques ont donné des résultats de signe contraire; à l'extrémité d'un cylindre de métal on pouvait mastiquer des parois de métaux différents; dans ces minces parois, on perceait des trous très fins avec une pointe d'aiguille.

Quelle que fût la nature des parois : cuivre, laiton, fer, nickel, zinc ou plomb, la charge emportée par la goutte était toujours positive, la charge du mercure qui restait dans le récipient était toujours négative.

La différence est donc essentielle suivant que la paroi de la pointe d'écoulement est isolante ou conductrice.

L'action particulière des parois isolantes peut s'expliquer de la façon suivante : les premières gouttes qui s'écoulent produisent par frottement sur la paroi une électrisation positive de cette paroi, par suite de la pénétration des charges; ces charges positives se fixent sur la paroi dans le voisinage du point où se forment les gouttes. Quand une goutte grossit, ces charges par influence amènent une charge négative à sa surface et c'est cette charge qu'elle vient abandonner au cylindre de Faraday; le système constitue une véritable machine à influence : les charges qu'aurait pu produire une variation de la couche double à la surface sont masquées par les charges influencées.

Dans le cas d'une paroi métallique, le mercure qui s'écoule se trouve au même potentiel que le milieu envi-

ronnant, les charges mises en jeu ne peuvent provenir que de la couche double qui sépare les deux milieux : le feuillet positif de cette couche double serait sur le mercure, son feuillet négatif dans l'air.

Les expériences qui suivent ont été faites en produisant l'écoulement à travers une pointe de nickel qu'on mastiquait à la partie inférieure du récipient à robinet dont nous avons parlé. On lavait la pointe à l'acide azotique, puis à l'eau distillée et on la plongeait dans le mercure, ce qui suffisait pour l'amalgamer.

4. *Influence de la vitesse d'écoulement.* — Lorsqu'on fait la mesure des charges de la goutte, on constate que, à mesure que l'écoulement s'avance ces charges diminuent; la vitesse d'écoulement diminue, elle aussi, à mesure que l'écoulement s'avance; il est donc nécessaire de voir quelle est l'influence de la vitesse d'écoulement sur les charges mises en jeu.

Le récipient dans lequel se trouve le mercure est en verre et cylindrique; le robinet qui se trouve à sa partie inférieure commande la vitesse d'écoulement du mercure qui s'échappe par la pointe de nickel amalgamée. Un viseur porté par un pied à vis calante permet de repérer le niveau du mercure dans le récipient : on mesurait le temps que mettait ce niveau pour se déplacer d'une quantité connue, par exemple 1^{cm} , et, pendant que se produisait l'écoulement, on mesurait les charges reçues au cylindre de Faraday; on avait ainsi une vitesse moyenne d'écoulement du mercure et les charges correspondantes.

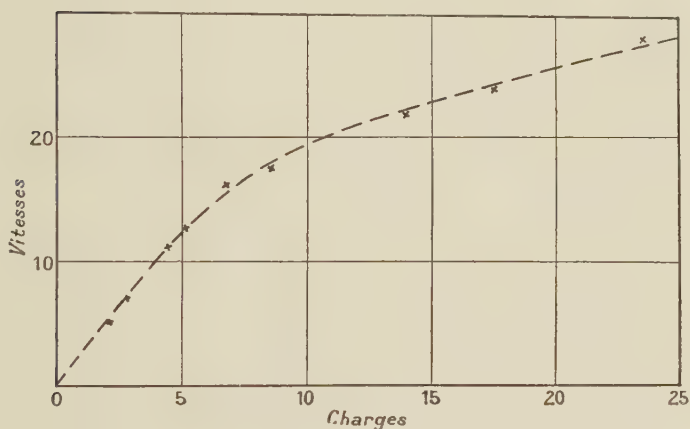
Les déplacements verticaux du mercure sont mesurés au viseur à $0^{\text{mm}}, 5$, ce qui, pour une longueur de 1^{cm} , comporte une erreur relative de $\frac{1}{20}$. Les temps de durée de déviation du spot sont de l'ordre de la minute, ce qui, avec le chronomètre à $\frac{1}{5}$ de seconde, comporte une erreur relative de $\frac{1}{360}$.

Une série de mesures a donné :

Vitesses d'écoulement. Unités arbitraires.	Charges recueillies.
5,3	2,1
5,2	2,1
7	2,8
11,2	4,5
12,5	5,2
16	6,9
17,6	8,6
22	14
22	14
24	17,5
28	23,5

Les résultats sont résumés par la courbe :

Fig. 4.



On voit que, pour des vitesses assez faibles, les charges sont à peu près proportionnelles à ces vitesses, mais que ces charges augmentent beaucoup plus rapidement que les vitesses d'écoulement, quand celles-ci deviennent plus fortes.

La mesure des charges du mercure, qui reste dans le récipient, a donné des résultats tout à fait analogues, mais changés de signe.

5. *Influence de la température.* — On sait qu'une augmentation de température produit une variation de la constante capillaire : cette constante diminue, on peut donc se demander si cette diminution ne serait pas due en partie à une variation de la couche double. Si cette couche double varie avec la température, il doit en être de même des charges qu'apportent les gouttes dans le cylindre de Faraday.

Pour faire varier la température du mercure, on avait entouré le cylindre du récipient à mercure par un fil de maillechort dans lequel on lançait le courant de quelques accumulateurs ; la température du mercure augmentait et il arrivait un moment où, pour une intensité de courant donnée, elle se maintenait à peu près constante ; un thermomètre plongeant dans le mercure permettait de suivre cette température.

On mesurait à des températures différentes et pour une même vitesse d'écoulement les charges recueillies et l'on comparait ces différents résultats :

On a trouvé, par exemple :

	Vitesses.	Charges recueillies.
A la température de 16°.....	12	4,6
	24	10,6
A la température de 45°.....	12	5
	24	13
A la température de 60°.....	12	5,7
	24	16

On voit que, du moins aux températures relativement basses, une augmentation de température se traduit par une augmentation des charges recueillies.

M. Pellat ⁽¹⁾ a montré que la différence de potentiel

(1) PELLAT, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 5^e série, t. XXIV, 1881, p. 92.

entre deux métaux, séparés par une mince couche d'air, varie quand on augmente la température de l'un d'eux : elle augmente en général quand la différence de température augmente entre les deux métaux, et cette augmentation est d'un ordre de grandeur bien supérieur à celui de la différence de potentiel aux deux électrodes d'un couple thermo-électrique formé par les deux métaux.

L'augmentation de température se traduit donc, semble-t-il, par une augmentation de la couche double à la surface de séparation du métal et du gaz environnant. Cette augmentation peut expliquer les résultats trouvés par M. Pellat; elle fait comprendre l'augmentation des charges emportées par les gouttes dans l'expérience de l'entonnoir.

Cette hypothèse est d'accord avec ce fait que la constante capillaire diminue quand la température augmente; on sait que cette diminution est plus rapide que ne l'indiquerait une variation de cohésion du liquide sous l'action de la température; on sait aussi que, dans cette action de la température sur la constante capillaire, ce n'est pas tant la température de la masse liquide qui intervient, mais surtout la température de la surface de séparation. Il est donc bien possible que l'augmentation de la couche double intervienne dans cette action.

6. *Expérience dans la vapeur de mercure.* — On sait ⁽¹⁾ qu'un métal ne se polarise pas au contact d'une solution d'un de ses sels. J.-J. Thomson a montré que de l'eau, tombant dans une atmosphère de vapeur d'eau, ne produit aucune charge en s'écrasant; il est donc naturel de se demander si les charges par écoulement subsistent encore dans la vapeur de mercure.

J'ai fait l'expérience, en mesurant la charge conservée par le mercure du récipient, quand l'écoulement se pro-

(¹) LIPPMANN, *Journal de Physique*, 1^{re} série, t. VIII, p. 48.

duit dans un ballon incliné, dans lequel se trouvait du mercure en ébullition.

Une paroi métallique mettait la pointe et le récipient à l'abri des gaz issus de la flamme de chauffe. L'électromètre n'accusait qu'une charge très faible, pas comparable en tout cas à celle qu'on obtient dans les mêmes conditions avant la chauffe du mercure et après qu'il s'est refroidi. Les charges qu'émettent les métaux chauffés et la difficulté d'avoir un écran électrostatique parfait suffiraient à expliquer cette faible charge.

Il semble que le phénomène disparaisse pour le mercure au contact de sa vapeur.

7. *Conclusion.* — Les expériences précédentes s'expliquent très simplement par l'hypothèse d'une couche double de même sens que celle qui existe au contact mercure-eau acidulée.

Cette couche double semble dépendre de la température et augmenter avec celle-ci.

Quelle est la valeur de la différence de potentiel résultant de cette couche double? Quelques physiciens lui font jouer le rôle essentiel dans les expériences de Kolhrausch et lui donnent une valeur de l'ordre de grandeur des différences de potentiel au contact de deux métaux; d'autres lui donnent au contraire une valeur et une action secondaires.

La discussion des résultats obtenus dans la deuxième Partie nous donnera pour cette différence de potentiel une valeur de l'ordre de grandeur du volt.

Je rappelle que la discussion des expériences de Richardson (¹) sur la conductibilité communiquée aux gaz à très basse pression par des métaux incandescents lui a donné, comme valeurs de la discontinuité de potentiel à la surface, des grandeurs variant de 4,1 volts pour le platine à 2,5 volts pour le sodium.

(¹) RICHARDSON, *Philos. Trans.*, t. CCI, 1903, p. 497.

IV. — ÉTUDE DES CHARGES LIBÉRÉES DANS LE GAZ.

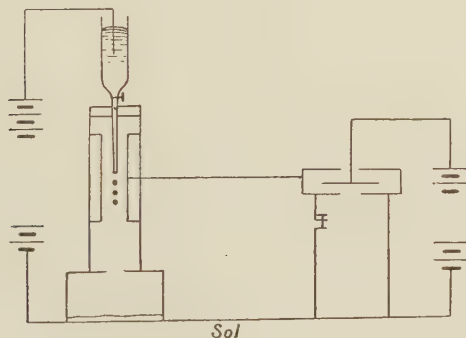
L'hypothèse de la couche double explique facilement, au point de vue qualitatif, tous les résultats que nous avons obtenus; dans l'expérience de l'entonnoir la goutte en tombant emporte une charge positive, elle doit donc laisser dans le gaz environnant une partie des charges négatives qui formaient le feuillet négatif de la couche double; de même, au moment où la goutte grossit, la formation du feuillet négatif doit libérer dans le gaz une charge positive.

Dans l'air qui environne la pointe de l'entonnoir, il doit donc y avoir en liberté des charges positives et négatives, qu'on doit pouvoir déceler.

On peut mettre en évidence l'existence de ces charges, dans le voisinage immédiat de la pointe, de deux façons.

1. *Première méthode.* — La pointe par où se produit

Fig. 5.



l'écoulement est placée à l'intérieur d'un cylindre métallique isolé, en communication avec l'électromètre et protégé électrostatiquement. On établit entre cette pointe et le cylindre une différence de potentiel, au moyen d'une batterie de petits accumulateurs dont l'un des pôles est au

sol. Les charges qui se trouvent autour de la pointe quand l'écoulement se produit sont immédiatement orientées dans le champ électrique et viennent charger le cylindre : d'où indication de l'électromètre, dès qu'on isole le quadrant.

Ces charges ne peuvent provenir de l'écrasement des gouttes sur le mercure du récipient, qui est à la partie inférieure, car le champ qui existe entre ce récipient et la pointe s'opposerait à la diffusion des charges vers le cylindre isolé.

Naturellement, quand le mercure ne coule pas, l'électromètre reste au zéro, quelle que soit la différence de potentiel. Si l'on produit un écoulement du mercure goutte à goutte, on voit le spot osciller à chaque goutte, puisqu'il y a influence, et en même temps avancer de quelques divisions à chaque oscillation, indiquant qu'il y a eu charge extraite. Par exemple, pour un écoulement goutte à goutte, on a obtenu :

	Déplacement.	Temps en secondes.
Champ — 350 volts.	— 15	60
	— 10	60
	— 8	60
	— 7	60
	— 7	60

Champ nul. Aucune déviation pendant 5 minutes.

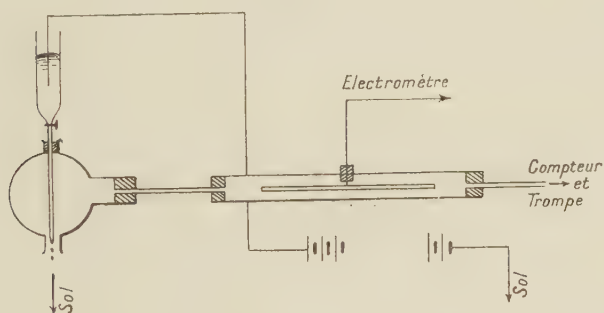
	Déplacement.	Temps en secondes.
Champ + 350 volts.	+ 3	60
	+ 3	60
	+ 5	60
	+ 5	60
	+ 5	60

Si l'on augmente la vitesse d'écoulement, la déviation

augmente, mais les résultats sont très variables; quelles que soient les précautions prises, quand on augmente la vitesse d'écoulement, on trouve toujours sur le cylindre du condensateur de fines gouttelettes, qui ont été apportées par le champ électrique de la pointe où se produit l'écoulement et qui, par conséquent, viennent changer les résultats. On peut même se demander si les charges recueillies ne tiendraient pas uniquement à cette projection de gouttelettes chargées; c'est pour lever cette objection qu'on a essayé une deuxième méthode.

2. *Deuxième méthode.* — C'est une méthode de courant gazeux.

Fig. 6.



L'air environnant la pointe, où se produit l'écoulement, est aspiré au moyen d'une trompe; il passe dans un condensateur cylindrique, qui en extrait les charges, et dans un compteur, qui en mesure le débit.

Pour se mettre à l'abri des charges produites par l'écrasement des gouttes de mercure sur le récipient inférieur, on établissait entre la pointe et ce récipient, d'ailleurs éloigné, un champ électrique, qui s'opposait à la diffusion des charges produites au point de chute. Les charges trouvées au condensateur cylindrique ne peuvent être que celles qui se trouvaient dans le voisinage immédiat de la pointe.

Le condensateur cylindrique décèle l'existence de charges à la fois positives et négatives.

Par exemple, avec une vitesse de courant d'air de 10^1 en 7 minutes pour un champ de + 180 volts entre les armatures du condensateur, on avait :

	Déplacement.	Temps en secondes.
Mercure ne coule pas.	+ 0	120
» coule.....	+ 15	120
» ne coule pas.	+ 2	120
» coule.....	+ 18	120
» ne coule pas.	+ 3	120

Avec la même vitesse d'écoulement pour un champ de — 90 volts on obtenait :

	Déplacement.	Temps en secondes.
Mercure ne coule pas.	— 0	120
» coule.....	— 12	120
» ne coule pas.	— 1	120
» coule.....	— 12	120
» ne coule pas.	— 1	120

Il y a nettement charge des deux signes.

Au point où se forment les gouttes il y a donc des perturbations électriques du même genre, sinon aussi violentes, que celles qui se produisent au point où ces gouttes viennent s'écraser.

Sans insister sur l'analogie évidente du cas précédent et des procédés d'ionisation des gaz par écoulement des liquides ou par barbotage, je crois nécessaire de signaler que l'ionisation ainsi produite développe dans le gaz des charges à la fois des deux signes.

Karl Köhler ⁽¹⁾ a montré que l'électrisation positive

(1) KARL KÖHLER, Thèse inaugurale, 1903.

produite dans l'air par la chute de gouttes d'eau est due à la formation d'ions des deux signes, les ions positifs étant en plus grande quantité.

Tout récemment, L. Bloch ⁽¹⁾ a également montré que la charge négative acquise par l'air qui barbote dans l'eau est due à la différence des deux charges inégales, l'une négative, l'autre positive, qu'on peut reconnaître au moyen d'un condensateur cylindrique.

V. — CONCLUSION.

Les expériences précédentes nous montrent donc que les phénomènes découverts par M. Lippmann s'étendent pleinement, au point de vue qualitatif, aux liquides isolants et aux gaz.

Nous les considérerons comme une justification de l'hypothèse d'une couche double à la surface de séparation d'un métal et d'un milieu quelconque. Cette hypothèse est d'ailleurs imposée, comme nous verrons plus loin, par d'autres théories et d'autres expériences.

L'hypothèse admise, il est naturel de penser qu'un changement de température va produire une modification de l'équilibre des charges qui forment cette couche double; par suite, dans l'espace qui environne des conducteurs chauffés, il doit y avoir des charges libérées. C'est l'étude de ces charges et leur origine que nous essayerons d'étudier dans le deuxième Chapitre.

(1) L. BLOCH, *Comptes rendus*, t. CXLV, juillet 1907.

CHAPITRE II.

Phénomènes thermo-électriques dans les gaz.

I. — HISTORIQUE.

1. C'est, semble-t-il, Reiss ⁽¹⁾ qui, le premier, a signalé l'état particulier d'électrisation dans lequel se trouve l'air qui environne une spirale de platine portée à l'incandescence. Guthrie ⁽²⁾ reconnut qu'une sphère de fer, chauffée au rouge blanc, ne peut garder de charge ni positive, ni négative; mais, en se refroidissant, elle acquiert le pouvoir de décharger les corps chargés négativement placés dans son voisinage, et non les corps chargés positivement : à haute température, elle émet à la fois des charges positives et négatives; à température relativement basse, des charges positives seulement.

Elster et Geitel trouvèrent que la charge du platine chauffé est négative, tandis que celle de l'air est positive. Ils firent de cette question une étude approfondie ⁽³⁾ dont les résultats principaux sont les suivants ⁽⁴⁾ : l'électrisation positive de l'air, dans le voisinage du corps incandescent, a été constatée jusqu'aux plus basses pressions, sans pouvoir mettre en évidence une relation nette entre cette électrisation et la pression; la température agit, au contraire, très nettement et présente un maximum d'émission des charges au jaune clair. L'oxygène, les vapeurs d'eau, de phosphore, de soufre, donnent des charges de même signe que l'air; l'hydrogène donne des résultats de signes contraires. A température élevée et aux basses

(1) REISS, *Reibungs-electricitäts*, vol. I, p. 267.

(2) GUTHRIE, *Phil. Mag.*, t. XLVI, 1873, p. 254.

(3) ELSTER et GEITEL, *Wied. Ann.*, t. XVI, p. 193; t. XIX, p. 388; t. XXII, p. 113; t. XXVI, p. 1; t. XXXI, p. 109.

(4) ELSTER et GEITEL, *Wied. Ann.*, t. XXXVII, 1889, p. 317.

pressions, surtout avec des fils fins, on constate, après que la chauffe a duré un certain temps, une émission de charges négatives, qui est facilitée par la présence, dans l'appareil, de traces de matières grasses. Avec des fils fins, on observe, après avoir chauffé pendant quelque temps, une diminution dans l'intensité des charges émises, ces fils deviennent cassants et leur résistance est changée. Le palladium et le fer se conduisent comme le platine, mais un filament de charbon envoie sur une électrode, placée à son côté, une charge constamment négative.

Stanton ⁽¹⁾ trouva qu'une surface de cuivre polie décharge, quand on la chauffe, un corps électrisé négativement situé près d'elle; mais, dès qu'elle est recouverte d'une couche d'oxyde, elle cesse de le faire. La décharge persiste tant que l'oxydation se produit, elle cesse avec celle-ci. Si l'on chauffe cette surface de cuivre oxydée, dans une atmosphère d'hydrogène, elle émet, au contraire, des charges négatives tant que dure la réduction.

Branly ⁽²⁾ reconnut qu'à haute température un conducteur de platine émet des charges à la fois positives et négatives, alors que certains oxydes n'émettent que des charges négatives.

Enfin Edison ⁽³⁾ avait fait connaître, en 1884, l'émission particulièrement intense de charges négatives produite par des fils de platine et de charbon qu'on chauffe dans le vide, d'où le nom d'*effet Edison*, réservé à cette émission des charges négatives.

Tels étaient les principaux résultats obtenus dans l'étude des décharges à travers les gaz dans le voisinage des métaux chauffés, quand la découverte des rayons Röntgen et l'étude de l'ionisation des gaz ont ramené l'attention des

(1) STANTON, *Proceedings Roy. Soc.*, t. XLVII, 1889, p. 559.

(2) BRANLY, *Comptes rendus*, t. CXIV, 1892, p. 1531.

(3) EDISON, *Engineering*, 12 décembre 1884, p. 553.

physiciens sur ces questions, qui ont fait l'objet, ces dernières années, d'un grand nombre de travaux. Nous ne retiendrons de ces recherches que les plus récentes et celles dont les résultats sont les plus nets.

Le cas le mieux étudié est incontestablement celui du platine, qui présente sur les autres métaux l'avantage d'être inaltérable quand on le chauffe : les résultats obtenus ne concordent d'ailleurs pas toujours avec ceux trouvés par Elster et Geitel.

Child ⁽¹⁾ a étudié la décharge entre un fil de platine chauffé et un cylindre concentrique, portés à des potentiels différents. La décharge positive commence un peu au-dessous du rouge, croît rapidement avec la température, devient à peu près constante, puis diminue quand la température augmente encore. La décharge négative commence bien après la décharge positive et elle n'est jamais aussi forte; toutes deux croissent d'ailleurs rapidement avec la différence de potentiel entre le fil et le cylindre. Dans l'oxygène, l'oxyde de carbone, le gaz carbonique, les résultats sont pratiquement les mêmes que dans l'air. Dans le vide, la décharge est beaucoup plus rapide que dans l'air à la pression ordinaire, et elle n'est affectée que faiblement par la différence de potentiel entre le fil et le cylindre.

Un filament de carbone a donné à Child ⁽²⁾ des résultats tout à fait analogues à ceux que lui avait donnés un fil de platine : les charges positives étant prépondérantes aux basses températures, les charges négatives le devenant à température élevée.

Mac Clelland ⁽³⁾ arrive à des conclusions analogues; après avoir constaté la grande influence de la pression et de la température sur l'ionisation, il fait remarquer que

(1) CHILD, *The Physical Review*, t. XIV, p. 221-246 et 265-279.

(2) CHILD, *The Physical Review*, t. XV, 1902, p. 345-354.

(3) MAC CLELLAND, *Camb. Proc.*, t. XI, 1902, p. 296.

la conductibilité du gaz semble due à la superposition de trois modes d'ionisation. Une partie des charges, aussi bien positives que négatives, provient du fil; une deuxième partie prend naissance par échauffement des couches gazeuses adjacentes; enfin une troisième partie est due à une ionisation secondaire des gaz, par suite des chocs des ions produits par les première et deuxième façons.

Le phénomène apparaît donc très complexe; cependant on voit que la décharge est plus rapide dans le vide et à température élevée; c'est donc dans ces conditions que les phénomènes seront les plus réguliers et les résultats les plus concordants; mais dans ces conditions, comme l'a montré Edison, ce sont les charges négatives qui sont prépondérantes: l'émission des particules négatives a donc donné les résultats les plus nets, c'est elle que nous examinerons en premier lieu; nous verrons ensuite les résultats obtenus pour l'émission des charges positives et en dernier lieu les tentatives qui ont été faites avec des métaux quelconques.

2. *Émission des charges négatives.* — C'est aux travaux de Richardson et de H.-A. Wilson que l'on doit les conclusions les plus nettes.

Richardson (1), en étudiant les charges émises, dans les gaz à très basse pression, par des fils de platine, des filaments de charbon et du sodium chauffés, met en évidence d'une façon très nette le courant de saturation, preuve directe d'une émission limitée de particules. Il étudie comment varie le courant de saturation avec la température et trouve que cette variation a lieu suivant une loi exponentielle; en outre, dans le même Mémoire, il montre comment la théorie électronique des métaux donne une explication très simple des résultats obtenus, et permet de représenter la variation du courant de saturation I , en

(1) RICHARDSON, *Philos. Trans.*, A, t. CCI, 1903, p. 497-513.

fonction de la température θ , par la formule

$$I = A \theta^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{b}{\theta}},$$

que l'expérience vérifie.

H.-A. Wilson ⁽¹⁾ arrive à des conclusions analogues; il fait remarquer que, quand un fil neuf vient d'être chauffé, le courant qu'il est capable de fournir est d'abord relativement grand, puis décroît et peut tomber à une très faible fraction de sa valeur primitive; pour lui, le fort courant initial serait dû à l'hydrogène occlus dans le platine, qui se dégage peu à peu. L'hydrogène lui semble jouer le rôle essentiel dans ce phénomène et, à l'appui de cette idée, il cite les expériences suivantes : quand le fil de platine a été soigneusement nettoyé, par une ébullition prolongée avec de l'acide azotique, dans l'appareil même ou il doit servir, les courants qu'il fournit sont extrêmement faibles. Il obtient ainsi des courants 250 000 fois moins intenses que ceux de Richardson. Une deuxième confirmation de ses idées lui apparaît dans ce fait, que les courants dans l'hydrogène très pur sont beaucoup plus grands que dans l'air, et sensiblement proportionnels à la pression, quand celle-ci est faible. Il montre ensuite qu'un raisonnement thermodynamique, analogue à celui qu'on fait pour l'évaporation, suffit pour retrouver la formule que la théorie cinétique des métaux avait donnée à Richardson.

Richardson ⁽²⁾ a cherché à vérifier directement l'influence de l'hydrogène dans l'émission des charges négatives; il est arrivé à cette conclusion que la variation dans l'émission des charges proviendrait, non de la présence de l'hydrogène dans le métal, mais d'une altération de la

⁽¹⁾ H.-A. WILSON, *Philos. Trans.*, A, t. CCI, 1903, p. 243.

⁽²⁾ RICHARDSON, *Proceedings of the Camb. Philos. Soc.*, vol. XIII, janvier 1906.

surface métallique. Il montre en effet que l'émission des particules négatives par un tube de platine chauffé n'est pas augmentée quand ce tube de platine chaud est traversé par un courant d'hydrogène; or, dans les idées de H.-A. Wilson, l'hydrogène, en sortant du platine, devrait produire une augmentation des charges émises. En outre, si l'on remplace autour d'un fil de platine l'oxygène par de l'hydrogène, la variation observée dans l'ionisation se produit plus lentement que ne se produirait la dissolution de l'hydrogène dans le métal; enfin, quand un fil de platine placé dans l'hydrogène est porté à un potentiel négatif élevé, l'ionisation diminue d'abord fortement pour augmenter ensuite peu à peu. Richardson interprète ces derniers résultats en supposant que l'hydrogène, chargé positivement, détermine une diminution de la couche double à la surface du métal et facilite ainsi la sortie des électrons.

L'hypothèse de H.-A. Wilson apparaît donc insuffisante; d'ailleurs elle se concilierait difficilement avec ce fait, indiscutablement établi, que les oxydes métalliques émettent, eux aussi, des charges négatives et en quantité beaucoup plus grande que ne le fait le platine.

Wenhelt ⁽¹⁾ a montré qu'à température élevée, dans l'air à la pression ordinaire ou à pression réduite, les oxydes, tels que la chaux, la magnésie, l'oxyde de zinc, émettent plus de charges négatives que n'en émettrait le platine dans les mêmes conditions. Il trouve que la variation des charges, en fonction de la température, vérifie la formule de Richardson; il est donc probable que le phénomène est le même que dans le cas du platine et qu'il a la même cause; or, on ne peut guère admettre la dissolution de l'hydrogène dans les oxydes tels que la chaux.

On ne peut guère non plus chercher une explication

(1) WENHELT, *Annalen der Physik*, t. XIV, n° 8. 1904.

du phénomène dans une action du gaz sur le métal : tout récemment, Frank Horton ⁽¹⁾ a montré que l'émission des charges négatives du platine dans des gaz inertes, comme l'hélium et l'argon aux basses pressions, est sensiblement la même que dans l'air ou l'oxygène. Dans le même Mémoire, ce physicien montre que l'émission est plus intense avec le calcium qu'avec le platine; il fait voir en outre que l'oxydation du calcium produit une augmentation énorme de l'émission; une cathode de chaux à une température de 950° a une émission aussi intense qu'une cathode de calcium à 1400°; cette émission négative de la chaux est d'ailleurs beaucoup plus grande dans l'hydrogène que dans l'air et dans l'hélium.

En résumé, c'est l'hypothèse de Richardson qui, quoique la plus audacieuse, est la plus satisfaisante; c'est elle qui répond le mieux à toutes les expériences précédentes.

Ces expériences établissent nettement l'action de la température sur l'émission des charges négatives; quant à la pression, on sait qu'une diminution de pression augmente l'intensité d'ionisation de façon considérable, mais qu'aux très basses pressions cette intensité est à peu près indépendante de la pression.

3. *Émission des charges positives.* — Les expériences de Guthrie, d'Elster et Geitel, de Branly ont montré qu'aux températures relativement basses l'ionisation est uniquement positive.

Richardson ⁽²⁾ a fait l'étude de cette déperdition positive, dans l'air à très basse pression, en chauffant un fil de platine dans un condensateur cylindrique; le fil était une des armatures du condensateur. Si entre le fil et le cylindre on établit une différence de potentiel, quand il y

⁽¹⁾ FRANK HORTON, *Proc. Roy. Soc.*, avril 1907, p. 96.

⁽²⁾ RICHARDSON, *Philos. Mag.*, t. VI, 1903, p. 80-96; *Proc. Phys. Soc.*, t. VIII, 1903, p. 524.

a des charges émises par le fil, il se produit un courant.

Il a aussi étudié le courant se produisant entre un fil de platine chauffé et un fil parallèle et voisin. Il constate que ce courant diminue rapidement au début, puis la diminution devient moins sensible et l'on obtient un courant à peu près stationnaire; la diminution à température constante a lieu suivant une fonction exponentielle à exposant négatif. Si on élève la température, le courant augmente brusquement, puis diminue de nouveau graduellement. Si l'on diminue alors la température, on trouve un courant beaucoup plus faible que celui qu'on avait trouvé à la même température dans la série ascendante. Tout se passe comme si l'ionisation positive des fils chauffés était due à quelque substance qui s'évapore du fil quand on le chauffe. Si l'on chauffe le fil pendant un temps suffisant, il arrive un moment où il n'émet plus aucune charge tant qu'il se trouve dans l'air; aux basses pressions, il n'y a plus aucune émission.

Si l'on veut rendre à un fil fatigué l'activité qu'il a perdue, il faut, soit l'exposer à l'air, soit l'exposer à une décharge positive provenant d'un deuxième fil porté au rouge et placé dans la même enceinte, soit, encore, l'exposer à une décharge lumineuse passant dans le tube et pour laquelle il joue le rôle d'une des électrodes.

H.-A. Wilson ⁽¹⁾ a étudié, lui aussi, cette déperdition positive; les résultats qu'il trouve, différents de ceux de Richardson, l'amènent à distinguer trois parts dans la déperdition positive du platine chauffé : 1° une perte temporaire, disparaissant au bout de quelques minutes, indépendante de la pression du gaz; 2° déperdition temporaire, disparaissant au bout de quelques heures de chauffe, due à une altération graduelle de l'état d'aggrégation du platine; 3° perte permanente s'annulant dans le

(¹) H.-A. WILSON, *Philos. Mag.*, t. VI, 1903, p. 267.

vide et croissant avec la pression du gaz qui, à une pression donnée, est fonction définie de la température.

Ces résultats montrent que, même à pression réduite, le phénomène est très complexe avec le platine; de récents travaux de Richardson ont grandement contribué à l'éclaircir.

En étudiant les charges émises par un fil de platine chargé positivement et porté dans le vide à température élevée, Richardson ⁽¹⁾ trouve que la décharge diminue asymptotiquement avec le temps quand on emploie un fil neuf; le courant tend vers une valeur à peu près constante. Entre ce courant limite et la pression, il existe une relation linéaire.

Plus récemment ⁽²⁾, il obtient des résultats bien plus complets : l'ionisation positive, c'est-à-dire le nombre d'ions positifs émis en une seconde par 1 cm^2 de la surface du platine, tend, avec le temps, vers un minimum qui dépend de la température et de la pression.

Dans l'oxygène aux basses pressions (plus petites que 1 mm) et à la température d'environ 1000°C ., l'ionisation varie avec la racine carrée de la pression. Aux températures plus élevées et aux basses pressions, elle varie en raison directe de la pression; aux pressions plus élevées et à toute température la variation diminue quand la pression augmente; dans le voisinage de la pression atmosphérique, l'ionisation est pratiquement indépendante de la pression.

Après avoir constaté que, pour des fils différents, le courant limite, vers lequel tend avec le temps l'ionisation positive, conserve, dans les mêmes conditions de température et de pression, une valeur constante, Richardson montre que, à une pression fixe, cette valeur est liée à la

⁽¹⁾ RICHARDSON, *Cambr. Proc.*, t. XIII, 1905, p. 58.

⁽²⁾ RICHARDSON, *Philos. Trans.*, t. CCVII, 1906, p. 1; *Proc. Roy. Soc.*, A, t. LXXVIII, 1906, p. 192.

température par une relation de la forme

$$i = A \theta^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{b}{\theta}},$$

i intensité du courant, θ température absolue, A et b constantes.

L'ionisation positive lui semble due aux gaz absorbés par le métal; elle serait probablement proportionnelle à la masse de gaz absorbée, ce qui lui permet d'établir une formule concordant avec les résultats expérimentaux. Et pour montrer l'influence que peut avoir cette masse de gaz absorbée sur l'émission des charges positives, Richardson montre que, si le passage d'hydrogène à travers un tube de platine chauffé n'a aucune influence sur l'émission des charges négatives, il augmente l'ionisation positive proportionnellement à la quantité d'hydrogène qui diffuse en un temps donné.

En résumé, aux basses pressions, l'émission des charges positives, comme celle des charges négatives d'ailleurs, varie avec la température suivant une fonction exponentielle.

A la pression ordinaire, le phénomène est plus compliqué, l'intensité d'ionisation et même son signe dépendant d'une façon considérable de la température, de la nature du gaz environnant, de l'histoire précédente du métal et d'altérations mêmes légères de sa surface.

4. *Expérience avec des métaux quelconques.* — Les métaux qui se rapprochent du platine donnent des résultats tout à fait semblables à ceux de Richardson; Radakovitz ⁽¹⁾ a trouvé, pour l'émission des charges produites dans les gaz à très basses pressions par des fils d'iridium, d'osmium, de tantale, des résultats concordants avec ceux des fils de platine.

Les métaux plus altérables présentent une complexité

(¹) RADAKOVITZ, *Wien. Ber.*, t. DCXIV, p. 759.

plus grande par le fait même de leur altérabilité et il ne semble pas que l'on ait obtenu des résultats concluants dans l'étude de leur émission.

Srütt (¹), partant des expériences de Guthrie, a tenté de mettre en évidence la perte d'électricité positive, aux températures les plus basses possibles; il met pour cela un électroscope à feuille d'or, chargé positivement, en contact avec un fil métallique, chauffé dans une étuve à température connue; il fait le vide dans l'électroscope et dans l'enceinte qui contient le fil il maintient une pression d'environ 1^{cm} ; il mesure le temps que met la feuille de l'électroscope pour parcourir un certain nombre de divisions. Il trouve que ce temps diminue quand la température augmente. Par exemple, avec un fil d'argent, on a les résultats suivants :

Température .	15°	200°	236°	265°	277°	287°
Courants	0,14	0,59	2,70	6,5	13,5	30

On remarque la rapidité avec laquelle augmente la vitesse de déperdition à partir de 250° environ. Dans l'hydrogène, la déperdition est plus rapide que dans l'air. En employant différents métaux, Srütt reconnaît que la nature du métal exerce une action médiocre; enfin une action chimique exercée par le gaz sur la surface métallique, par exemple la réduction de l'oxyde de cuivre par l'hydrogène, ne lui paraît pas favoriser la déperdition.

E. Brünner (²), en étudiant les déperditions électriques de l'air chauffé, trouve, au contraire, que ces déperditions varient beaucoup avec la nature du conducteur électrisé et l'état de sa surface. Les métaux neufs laissent perdre l'électricité négative beaucoup plus vite que s'ils ont été chauffés pendant longtemps. Il constate que la chaux, l'oxyde de cuivre, l'hydrogène accroissent la déperdition

(¹) SRÜTT, *Philos. Mag.*, t. IV, 1902, p. 98.

(²) E. BRÜNNER, *Ann. der Physik*, t. XIV, n° 10, 1904.

positive alors qu'ils sont sans influence sur la déperdition négative; à température élevée, c'est l'inverse qui se produit.

Enfin, tout récemment, Campetti ⁽¹⁾, en étudiant la déperdition de l'électricité dans différents gaz tels que l'air, le chlore, l'ammoniac, portés à température élevée, trouve que, dans le chlore, la déperdition est beaucoup plus forte que dans l'air, l'électricité positive se perdant moins vite que l'électricité négative. Campetti employait des électrodes de nature différente : platine, cuivre, argent. Avec des électrodes de cuivre notamment, il trouve, vers 250°, une émission considérable des charges positives et, à température plus élevée, vers 360°, émission des charges négatives; il explique l'émission des charges positives par la formation de l'oxyde rouge de cuivre (Cu_2O) et l'émission des charges négatives lui paraît être favorisée par la formation d'un oxyde noir de cuivre (CuO).

On voit que les résultats obtenus sont loin d'être concordants et complets; il est difficile de se prononcer si l'action chimique intervient ou non.

J'ai essayé de faire l'étude des charges émises par des métaux tels que le cuivre, le fer, le nickel, l'argent, quand on les chauffe dans différents gaz à la pression ordinaire.

Étant donnés les résultats peu satisfaisants obtenus avec le platine dans l'air à la pression ordinaire, il peut paraître audacieux de tenter les expériences avec des métaux aussi altérables; il faut cependant remarquer que, comme ces expériences comportent des milliers de lectures, c'est encore avec des métaux vulgaires qu'on peut se placer le plus facilement dans des conditions identiques : car à chaque lecture on peut faire correspondre un fil neuf, ayant la même histoire que le précédent.

(¹) CAMPETTI, *Il nuovo Cimento*, mars 1907.

II. — DISPOSITION DES EXPÉRIENCES.

1. La méthode est celle employée par Richardson (1) pour l'étude des fils de platine aux basses pressions.

Le fil qu'on étudie est pris pour l'une des armatures du condensateur cylindrique, qui doit recueillir les charges émises; l'autre armature de ce condensateur est formée d'un cylindre de laiton de 10^{cm} de long et 3^{cm} de diamètre. Ce cylindre, noyé dans un mélange de paraffine et de soufre, est placé à l'intérieur d'un deuxième cylindre de 20^{cm} de long environ et de 4^{cm} de diamètre; ce dernier cylindre, relié en permanence avec le sol, joue le rôle d'écran électrostatique.

Le cylindre extérieur est fermé par deux bouchons de caoutchouc, porteurs de tubes à robinet, par lesquels on peut introduire différents gaz dans l'appareil. Dans l'axe des bouchons, qu'on a évidés, sont placés des cylindres de paraffine, qui isolent des tiges métalliques aux extrémités desquelles on peut fixer, au moyen de vis de serrage, les différents fils à étudier.

Le fil expérimenté est chauffé électriquement au moyen de cinq accumulateurs. Dans le circuit de ces accumulateurs se trouvent avec le fil étudié : un interrupteur I, une résistance fixe et très faible r , un rhéostat R permettant de faire varier à volonté le courant de chauffe, un ampèremètre A. Ampèremètre, rhéostat, résistance fixe, interrupteur et accumulateurs étaient disposés sur des blocs de paraffine et parfaitement isolés.

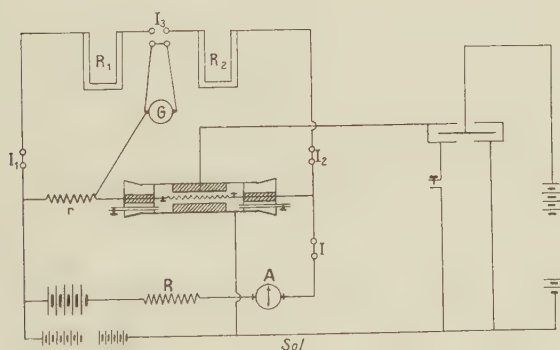
L'un des pôles d'une batterie de petits accumulateurs est relié au fil étudié, l'autre pôle est au sol. L'armature cylindrique du condensateur communique avec l'une des paires de quadrants d'un électromètre du type Curie; un

(1) RICHARDSON, *Philos. Trans.*, A, t. CCI, 1903.

interrupteur commandé par un électro-aimant permet d'isoler à distance cette paire de quadrants, l'autre paire de quadrants de l'électromètre étant en permanence au sol. Il y a donc, entre les armatures du condensateur, une différence de potentiel qu'on peut faire varier à volonté,

L'électromètre, l'interrupteur et le fil de communication sont protégés électrostatiquement par des enveloppes métalliques, en communication avec le sol. L'amortissement de l'électromètre est très rapide, son zéro est fixe; son aiguille est portée par une batterie de petits accumulateurs à un potentiel d'environ 50 volts. Pour cette charge, la déviation du spot sur une échelle, placée à 1^m,50 du miroir, était de 300 divisions pour 1 volt. Cette sensibilité était largement suffisante, elle était même trop grande aux températures élevées : on la réduisait, dans ce cas, en augmentant la capacité de l'électromètre; on plaçait pour cela, en dérivation sur les quadrants, un condensateur auxiliaire formé de quelques feuilles d'étain noyées dans de la paraffine.

Fig. 7.



Les charges émises par le fil sont immédiatement captées par le champ électrique et viennent charger la paire de quadrants isolée de l'électromètre, l'aiguille dévie et

cette déviation est d'autant plus rapide que les charges extraites, dans un temps donné, sont plus grandes.

Si l'on augmente la capacité de l'électromètre, il est évident que, pour une même charge extraite, la différence de potentiel entre les deux paires de quadrants sera moins grande et la déviation de l'aiguille moins forte.

Pour ne pas trop échauffer le gaz contenu dans le condensateur et ne pas avoir dans l'appareil de vapeurs de paraffine ou de soufre, il fallait ne chauffer le fil que pendant le temps nécessaire aux mesures. Après chaque opération on remplaçait le gaz du condensateur; pour cela le tube était relié d'un côté avec une trompe, qui permettait d'extraire le gaz, de l'autre avec un tube desséchant, qui laissait entrer dans l'appareil un gaz sec.

Aux températures élevées, pour éviter les vapeurs de soufre et de paraffine, qui n'auraient pas manqué de se produire, même au bout de quelques secondes de chauffe, le condensateur cylindrique, que nous avons vu, était remplacé par un tube de laiton de 25^{cm} de long et de 4^{cm} de diamètre. Ce tube constituait une des armatures du condensateur, l'autre armature étant formée par le fil lui-même. Ce fil était soutenu par deux tiges métalliques isolées des bouchons, comme dans le cas du premier condensateur. Ce condensateur était placé sur des blocs de paraffine, dans une caisse doublée de papier d'étain qui, mise au sol, jouait le rôle d'écran électrostatique.

L'approximation dans la mesure du courant ne dépassait guère $\frac{1}{30}$; on avait en effet à mesurer des temps qui étaient quelquefois inférieurs à 10 secondes avec un chronomètre donnant $\frac{1}{4}$ de seconde, ce qui fait des erreurs relatives supérieures à $\frac{1}{40}$.

2. *Température du fil.* — La température du fil chauffé était déduite de la valeur de sa résistance électrique, mesurée immédiatement après avoir fait la mesure des charges extraites.

Cette résistance est obtenue par la méthode du pont de Wheastone.

Le fil étudié et une résistance très faible et fixe maintenue à température constante dans un bain de pétrole constituent l'une des branches du pont; l'autre branche est formée par deux boîtes de résistances R_1 et R_2 .

Immédiatement après la mesure du courant, on ferme les interrupteurs I_1 et I_2 ; la résistance des boîtes étant considérable par rapport à la résistance r et à celle du fil étudié (plusieurs milliers de fois plus grande), le courant dérivé est négligeable par rapport au courant principal, et la température du fil chauffé reste ce qu'elle était avant la fermeture de I_1 et I_2 .

La résistance R_2 était maintenue égale à 1000 ohms; on faisait varier R_1 jusqu'à ce que l'équilibre entre les deux branches du pont ait lieu, ce que l'on constatait avec le galvanomètre G.

La relation

$$\frac{X}{r} = \frac{R_1}{R_2}$$

donnait la valeur de la résistance X du fil étudié.

Si l'on connaît les valeurs de cette résistance aux différentes températures, on pourra en déduire la valeur de la température du fil au moment de l'expérience.

Il n'est pas nécessaire de connaître la valeur absolue de la résistance X ; on peut déduire la température de la simple connaissance de la résistance variable R_1 , si l'on fait auparavant un étalonnage préalable.

On remplaçait le condensateur cylindrique par une étuve, dans laquelle on pouvait obtenir une température fixe. Un fil, provenant de la même bobine et ayant la même longueur que le fil expérimenté, était placé dans un tube en verre disposé dans l'étuve au moyen de deux tubulures latérales.

L'étuve était chauffée au moyen d'un fort bunsen; on

plaçait dans l'étuve successivement de l'eau, du mercure, du soufre, que l'on portait à l'ébullition. Le fil était placé sur la branche du pont de Wheastone qui porte la résistance fixe r . On avait ainsi la valeur de la résistance R_t aux températures suivantes :

15° environ, température ambiante lue sur le thermomètre plongeant dans l'étuve ;

100°, eau bouillante ;

200° environ, mercure chauffé, on réglait l'adduction du gaz de façon que cette température lue sur le thermomètre se maintienne constante ;

360°, mercure à l'ébullition ;

440°, soufre à l'ébullition.

On peut, avec les résultats obtenus, construire la courbe de variation de R_t en fonction de la température. Cette courbe construite, la seule connaissance de la valeur de R_t permet de savoir la température du fil de l'expérience.

Pour avoir les températures supérieures à 440° il était nécessaire de faire une extrapolation. M. Benoît ⁽¹⁾ a déterminé, entre 0° et 860°, la variation de la résistance d'un fil métallique en fonction de la température ; il a montré que cette variation pouvait se représenter par une équation de la forme

$$(1) \quad R_t = R_0(1 + at + bt^2).$$

Or, les variations obtenues pour R_t entre 15° et 440° diffèrent peu de celles que donnerait la formule (1) avec les coefficients trouvés par M. Benoît, du moins pour des fils de cuivre et d'argent. Je me suis donc cru autorisé à prendre, pour ces métaux, les valeurs que donnerait la formule de M. Benoît quand la température croît jusqu'à 900°.

A chacun des fils étudiés correspondait donc une

(1) BENOÎT, *Thèse*, Paris, 1873.

courbe de variation de R_1 en fonction de t , courbe permettant, pour chacun d'eux, la détermination de la température correspondant à la valeur trouvée pour R_1 .

a. Étalonnage des fils de cuivre. — Les fils de cuivre étudiés avaient une longueur de 50^{cm} et $0^{\text{mm}},27$ de diamètre. On a trouvé pour R_1 les valeurs suivantes :

Température.	Valeurs de R_1 .
$^{\circ}$	
22	1835
100	2340
200	2992
360	4082
440	4628

L'emploi de la formule d'extrapolation, en partant des résultats de M. Benoît, donne :

Température.	Valeurs de R_1 .
$^{\circ}$	
500	5052
600	5800
700	6555
800	7310
900	8090

Il y a sur la longueur du fil une incertitude d'environ 1^{mm} à chaque extrémité, d'où une erreur relative de $\frac{1}{250}$. Il y a donc, dans la détermination de R_1 , une erreur permise de plusieurs unités (une erreur de cinq unités dans la lecture donne pour R_1 une approximation supérieure à $\frac{1}{400}$). L'influence des extrémités se traduira par une erreur sur la température inférieure à $\frac{1}{400}$. Cette approximation est largement suffisante, si l'on pense que l'approximation obtenue sur les courants n'est pas supérieure à $\frac{1}{40}$.

b. Étalonnage du fil de fer. — Les fils étudiés étaient des fils de clavecin ; leur longueur était prise égale à 25^{cm} , leur diamètre était $0^{\text{mm}},37$.

On a trouvé pour R_t les valeurs suivantes :

Température.	Valeurs de R_t .
15°	380
100	630
205	995
360	1595
440	1975

Comme pour les fils de cuivre, l'erreur à chaque extrémité du fil peut être de 1^{mm} , d'où une approximation de $\frac{4}{125}$, ce qui permet dans les lectures de R_t une erreur absolue de quelques unités et ce qui produit sur la température une erreur relative de $\frac{4}{250}$; la température ne sera donc connue qu'à quelques degrés près.

c. Étalonnage des fils d'argent. — Les fils étudiés avaient une longueur de 25^{cm} et un diamètre de $0^{\text{mm}},3$.

Les valeurs trouvées pour R_t ont été :

Température.	Valeurs de R_t .
18°	855
100	1120
215	1495
360	2015
440	2305

Les valeurs extrapolées pour les températures supérieures sont :

Température.	Valeurs de R_t .
500°	2520
600	2910
700	3295
800	3685
900	4080

L'erreur relative, par suite de l'incertitude sur la longueur du fil, est de l'ordre de $\frac{4}{125}$ qui donne dans la lecture une latitude d'erreur de plus de 16 unités et produit sur la température une erreur de quelques degrés.

Les mêmes tentatives, faites avec des fils de nickel, ont donné de très mauvais résultats ; il se produisait dans la résistance d'un fil à l'autre, quoique provenant de la même bobine, des variations parfois considérables qui étaient aux expériences toute signification précise. Une évaluation approximative de la température d'après le courant qui passe dans le fil, après un étalonnage préliminaire, permet cependant d'affirmer que, dans ce cas, les phénomènes présentent la même allure générale que dans le cas du cuivre, du fer et de l'argent.

III. — ÉTUDE DES CHARGES POSITIVES.

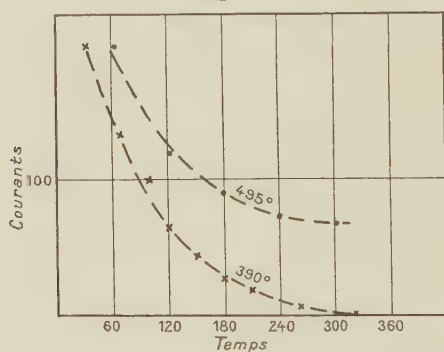
1. *Fatigue du fil.* — Quand on chauffe un fil, aux températures relativement basses, il n'émet que des charges positives : cette émission, pour la sensibilité de l'électromètre employé, apparaissait, d'une façon très nette de 250° à 300°. A des températures inférieures à celles-là, on voit l'aiguille de l'électromètre dévier d'abord assez rapidement, puis ralentir et se fixer, indiquant ainsi que le fil a émis des charges rapidement limitées et qu'il éprouve une fatigue.

Cette fatigue se manifeste d'ailleurs à toute température. Par exemple, avec un fil de cuivre, à une température de 390°, on a trouvé pour les charges positives les valeurs suivantes :

Temps au bout duquel on fait la lecture.	Champ.	Courants (unités arbitraires).
30 ^{sec}	+440 ^{volts}	200
70	»	135
100	»	100
120	»	65
150	»	45
180	»	30
210	»	22
260	»	11
320	»	5

Au bout de 5 minutes de chauffe le courant est tombé à $\frac{4}{10}$ de sa valeur. Dans cette expérience la sensibilité de l'électromètre avait été réduite par interposition du condensateur. Les charges négatives émises à cette température pour la même sensibilité étaient presque nulles, en tout cas ne pouvaient pas permettre des mesures. On remarquera que la courbe qui représente la variation du courant en fonction du temps se rapproche asymptotiquement de l'axe des temps. Si la température est plus

Fig. 8.



élevée, la fatigue du fil, très rapide dans les premières secondes, semble ensuite être plus lente et le courant tend vers une valeur limite.

Par exemple, à la température de 495°, un fil de cuivre identique au précédent a donné :

Temps de chauffe.	Champ.	Courants.
60 ^{sec}	+440 ^{volts}	200
120	»	120
180	»	91
240	»	76
300	»	70

Il en est de même avec un fil de fer. Par exemple, à la température de 420°, un fil de fer a donné les charges suivantes :

Temps de chauffe.	Champ.	Courants.
60 ^{sec}	+440 ^{volts}	200
120	»	140
180	»	100
240	»	80
300	»	65

On voit que la fatigue est moins rapide avec un fil de fer qu'avec un fil de cuivre, puisqu'au bout de 3 minutes de chauffe le courant tombe à la moitié de sa valeur, tandis qu'avec le cuivre il est tombé presque à $\frac{1}{10}$ de sa valeur.

Avec un fil d'argent à la même température, 420°, cette fatigue est encore moins rapide :

Temps de chauffe.	Champ.	Courants.
60 ^{sec}	+440 ^{volts}	200
120	»	150
180	»	120
240	»	100
300	»	80

Le courant baisse brusquement pendant les premières secondes, puis beaucoup plus lentement pendant les minutes suivantes.

La fatigue semble donc d'autant plus rapide que le métal est plus oxydable ; il est naturel de se demander si cette fatigue ne tiendrait pas à la couche d'oxyde qui recouvre le métal ; en empêchant cette oxydation on doit arrêter la fatigue, et, en effet, on trouve qu'un fil de cuivre, chauffé dans le gaz carbonique, se fatigue beaucoup moins vite que quand il est chauffé à l'air.

A la même température de 330°, un fil chauffé dans le gaz carbonique donne :

Temps de chauffe.	Champ.	Courants.
60 ^{sec}	+440 ^{volts}	200
120	»	190
180	»	180
240	»	150
300	»	100

Chauffé à l'air, un fil identique donne :

Temps de chauffe.	Champ.	Courants.
60 ^{sec}	+440 ^{volts}	200
120	»	100
150	»	27
180	»	9
240	»	3
300	»	2

La fatigue est donc beaucoup plus rapide à l'air que dans le gaz carbonique. Elle est accélérée par l'oxydation de la surface.

L'émission des charges est particulièrement intense avec des surfaces fraîchement nettoyées; elle est beaucoup plus grande avec un fil qui a été lavé aux acides et à l'eau qu'avec un fil tel qu'il vient de la bobinè.

Par exemple, un fil de cuivre ordinaire à une température de 300° donne, avec un champ de 450 volts, un courant initial de 40 unités, qui baisse rapidement à 20, puis à 0.

Un fil de cuivre identique, provenant de la même bobine, mais lavé à l'acide azotique et à l'eau distillée, donne, à la même température de 300°, un courant initial de 400 qui baisse d'ailleurs très rapidement pour devenir finalement 0.

La même expérience réussit tout aussi bien avec des métaux qui, comme l'argent, le fer ou le nickel, sont attaquables par l'acide azotique; le nettoyage de leur surface augmente l'émission d'une façon considérable.

Inversement, une altération de la surface produit une diminution considérable dans l'émission du fil, comme le montre l'expérience suivante :

Un fil d'argent, après quelques minutes de chauffe, donne à l'air un courant à peu près constant de 150 unités. On remplace l'air de l'appareil par de l'hydrogène sulfuré

et l'on porte le fil à la même température : le courant baisse rapidement et devient égal à 10 unités. On enlève l'hydrogène sulfuré et l'on fait entrer de l'air sec, on porte le fil à la température qu'il avait précédemment : le courant est insignifiant et est tombé à 2 unités. Ainsi donc, la formation à la surface du fil d'une gaine de sulfure d'argent a suffi pour enlever au fil toute son activité, de même que la formation d'une couche d'oxyde à la surface du fil diminuait cette activité et accélérail la fatigue.

Si l'altération de la surface est la cause de la fatigue du fil, il en résulte qu'on rendra à un fil l'activité qu'il a perdue en faisant disparaître l'altération superficielle.

L'expérience montre, en effet, qu'après avoir chauffé des fils de cuivre, de fer, de nickel ou d'argent jusqu'à disparition complète de leur activité, si on les décape au moyen d'un acide, on leur rend leur faculté initiale d'émettre des charges positives.

Le même effet régénérateur se produit en partie si l'on chauffe un fil déjà fatigué dans une atmosphère d'hydrogène, qui, réduisant l'oxyde formé, fait disparaître l'altération superficielle.

Enfin, une simple action mécanique, détachant la couche d'oxyde formée à la surface, rend au fil toute son activité. Avec des fils d'argent et même de platine, un passage à la filière fait disparaître la fatigue du fil.

Quand un fil, quelle que soit sa nature, chauffé à une certaine température, est porté à une température plus élevée, lorsqu'on revient à la température primitive, la fatigue est accentuée et le fil émet des charges beaucoup plus faibles que celles qu'il émettait avant qu'on augmentât sa température; ce résultat, déjà énoncé par Richardson, dans le cas d'un fil de platine, lui faisait penser que l'émission des charges positives était due à une certaine substance, en dissolution dans le fil, qui s'échappe du métal quand on le chauffe, d'où la diminution de l'émission

avec le temps de chauffe et quand on revient d'une certaine température à une température inférieure. Ce résultat s'explique tout aussi bien, en admettant que la fatigue est due à une altération de la surface; en augmentant la température on accentue l'altération de la surface, et quand on revient à une température inférieure, l'altération étant permanente, le fil est plus fatigué que si on l'avait toujours maintenu à la température initiale.

La réaction chimique, produite à la surface du fil, intervient donc dans le phénomène par l'altération superficielle qu'elle produit. Certains physiciens ont vu dans cette action l'unique cause de l'émission des charges positives, l'émission des charges cessant quand la couche d'oxyde formée empêche l'oxydation d'être plus profonde. Nous verrons plus loin que cette explication est tout à fait insuffisante. Les expériences qui précèdent amèneraient au contraire à penser que ce sont les fils le moins facilement oxydables, comme l'argent, qui émettent les charges en quantités les plus considérables, puisque leur surface s'altère moins facilement et que par suite ils se fatiguent moins vite.

En résumé, l'expérience montre que, comme pour le platine, avec des métaux tels que l'argent, le nickel, le fer et le cuivre, lorsqu'on chauffe un fil neuf, les charges positives émises diminuent assez rapidement et semblent tendre asymptotiquement vers une valeur limite, d'autant plus grande que la température d'expérience est plus élevée. En outre, la fatigue du fil est d'autant plus rapide que l'altération de la surface se produit plus facilement.

Nous allons voir que les charges ainsi émises sont en quantité limitée; la mise en évidence du courant de saturation ramènera la conductibilité momentanée du gaz à une simple ionisation.

2. *Courant de saturation.* — Ce que nous avons dit précédemment nous montre que les résultats deviendront

comparables, pour un même fil, si l'on opère à une température suffisamment élevée et si l'on ne fait les mesures qu'après que le courant a atteint à peu près la valeur limite vers laquelle il semble tendre. Il faut que les opérations soient assez rapides, que le fil ne soit chauffé que le temps nécessaire aux lectures et que le gaz soit remplacé après chaque opération pour qu'il n'y ait pas échauffement de l'appareil et volatilisation de paraffine. Aux températures relativement basses, la fatigue est trop rapide pour qu'un même fil puisse servir pour des mesures avec des champs différents et donner des résultats comparables. J'ai pu cependant mettre même à ces températures le courant de saturation en évidence en prenant un fil neuf pour chaque lecture et en faisant la mesure après le même nombre de secondes de chauffe; les fils étaient pris identiques entre eux et décapés avant chaque opération; les résultats pour un même champ sont à peu près concordants et la mise en évidence du courant de saturation se fait très nettement.

Cependant, il est plus simple d'opérer aux températures élevées; il est alors nécessaire de réduire, par interposition du condensateur, la sensibilité de l'électromètre. Par exemple, avec un fil de cuivre, alors que les charges négatives sont à peu près nulles, on trouve à 470° C., pour les charges positives, les valeurs suivantes :

Champ.	Courants.
volts	
+440	114
+352	115
+264	107
+176	79
+ 88	49
+ 44	20
+ 22	7
+ 10	2
0	légère charge positive.

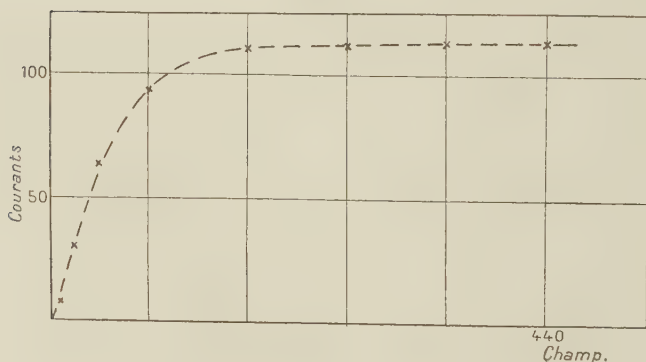
La difficulté avec les autres métaux est moins grande qu'avec le cuivre, car ces métaux se fatiguent moins vite ; en opérant assez rapidement et en faisant passer le courant seulement pendant le temps nécessaire pour faire la lecture, les résultats restent concordants.

Par exemple, un fil de clavecin, à une température de 360° , alors que l'électromètre n'accuse aucune charge négative, donne les charges positives suivantes :

Champ. volts	Courants.
+440	114
+352	112
+352	114
+264	114
+176	111
+ 88	93
+ 44	64
+ 22	30
+ 10	8
+ 10	8,3
+ 4	1
+352	111
+440	0

Résultats consignés par la courbe suivante :

Fig. 9.



Avec un fil d'argent on obtient des résultats analogues :

Champ. volts	Courants.
+440	135
+352	135
+264	130
+176	106
+ 88	80
+ 44	50
+ 22	25
+ 12	12
+ 6	2
-352	0

La conductibilité produite par les métaux chauds ne peut être due qu'à la formation d'une quantité limitée de charges électriques bien déterminée pour chaque température. Nous allons voir comment varie cette charge quand la température augmente.

3. *Variation du courant de saturation avec la température.* — Si l'on augmente progressivement la température d'un fil, il arrive un moment où il y a émission de faibles charges qui produisent une déviation limitée du spot. Avec des fils qui ont été lavés aux acides cette apparition a lieu à température plus basse qu'avec des fils tels qu'ils viennent de la bobine.

Les températures où commence à poindre l'émission des charges varient peu avec les différents métaux.

Par exemple, on trouve pour la sensibilité de l'électromètre des températures voisines de 250°; avec des appareils plus sensibles on constaterait probablement une émission à température plus basse, comme l'a montré Strütt :

Avec les fils de cuivre émission très nette à 250°			
»	fer	»	230
»	nickel	»	260
»	argent	»	300

A mesure que la température augmente la déviation du spot augmente aussi ; il arrive un moment où la déviation continue indique une émission prolongée des charges.

Pour voir l'influence de la température sur l'émission des charges, on porte le fil à une température convenable, on mesure plusieurs fois les charges émises à cette température ; les valeurs successives qu'on trouve tendent vers une limite qu'on prend comme valeur du courant de saturation à la température de l'expérience.

On a par exemple trouvé avec des fils de cuivre :

Résistance.	Température.	Courants.
3660	300°	2
4028	355	7
4320	398	28
4400	415	50
4460	420	64
4625	440	100
4750	460	165

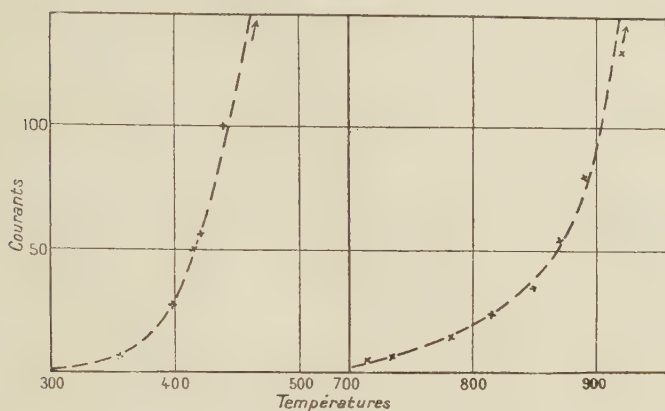
On voit que l'augmentation a lieu suivant une forme exponentielle. Elster et Geitel ont trouvé que, dans le cas du platine chauffé à l'air, l'émission des charges passait par un maximum et qu'elle décroissait ensuite. Il était donc nécessaire de voir s'il se produisait un phénomène analogue pour le cuivre et par conséquent d'opérer à température plus élevée. Il devenait alors indispensable de réduire la sensibilité de l'électromètre et d'employer le deuxième condensateur dont nous avons parlé.

On a alors obtenu les valeurs suivantes :

Résistance.	Température.	Courants.
6680	715°	5
6825	735	7
7190	782	15
7450	815	25
7630	845	39
7830	870	56
8000	890	75
8220	920	130

La variation a encore lieu suivant une forme exponentielle :

Fig. 10.



Avec les autres métaux l'allure est la même ; par exemple, avec le fer on obtient :

Résistance.	Température.	Courant.
1120	240°	1
1200	260	3
1315	290	21
1440	320	57
1560	350	110

L'insuffisance de courant des cinq accumulateurs de chauffe ne m'a pas permis d'opérer aux températures plus élevées avec des fils de fer, mais cette opération a pu être faite avec des fils d'argent; elle a donné des résultats tout à fait analogues à ceux qu'avait donnés le cuivre :

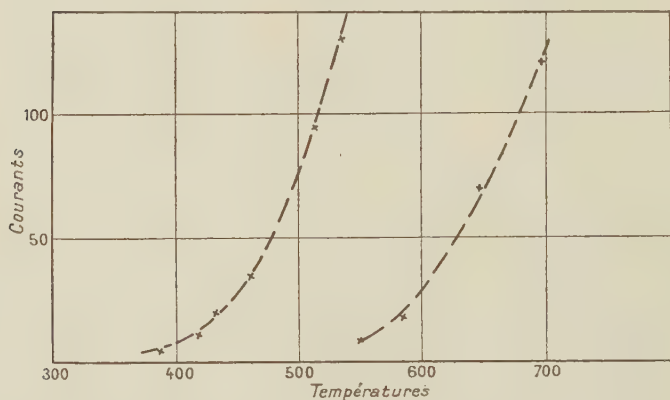
Résistance.	Température.	Courant.
2125	390°	6,5
2215	418	13
2270	433	20
2370	460	35
2565	513	93
2630	531	135

Et aux températures plus élevées :

Résistance.	Température.	Courant.
2715	550 ^o	9
2850	585	18
3080	647	70
3275	695	120
3655	770	200

On voit que la variation est de même forme que les précédentes. Les résultats sont résumés par les courbes.

Fig. II.



IV. — COMPARAISON DES CHARGES NÉGATIVES AUX CHARGES POSITIVES.

L'émission des charges négatives ne se produit que bien après celle des charges positives. Elle présente les mêmes caractères.

Comme cette dernière elle ne se présente pas nettement : si l'on chauffe un fil neuf vers une température de 400°, l'électromètre indique une émission de charges négatives, mais cette émission est presque immédiatement limitée et ne se reproduit plus avec un fil qui a été chauffé à cette température.

L'apparition de cette émission négative se produit plus tôt avec les métaux non oxydables comme l'argent qu'avec ceux qui s'oxydent facilement comme le cuivre : c'est ainsi qu'un fil d'argent chauffé à une température voisine de 400° émet une quantité d'électricité supérieure à celle que produit un fil de cuivre à une température voisine de 540° , quantité d'électricité d'ailleurs rapidement limitée.

Comme dans le cas des charges positives, les fils éprouvent une fatigue pour l'émission des charges négatives.

Ainsi un fil d'argent à une température de 450° donne les charges suivantes :

Au bout de :	Courant.
^{.sec} 60	120
120	60
150	20
210	7

L'état de la surface intervient dans l'émission, et l'altération de cette surface, quand on augmente la température, semble être une des causes de la fatigue du fil : l'altération de la surface d'un fil d'argent, produite en le chauffant dans l'hydrogène sulfuré, provoque une diminution notable des charges négatives émises à l'air, mais pas aussi considérable que celle que nous avons vue pour les charges positives.

Le nettoyage de la surface du fil par un acide qui l'attaque provoque une augmentation très notable des charges négatives, comme pour les charges positives.

Le passage d'un fil d'une température inférieure à une température supérieure accélère la fatigue quand il revient ensuite à la température inférieure.

En résumé, l'altération de la surface paraît s'opposer à l'apparition dans le gaz des charges négatives; c'est probablement pour cette raison qu'avec les métaux oxydables

comme le cuivre, l'émission des charges négatives n'est pas aussi intense qu'avec les métaux non oxydables comme l'argent.

Si l'on augmente la température de l'expérience, les charges émises semblent tendre vers une valeur limite, après avoir diminué rapidement.

Aux températures élevées, quand le courant a à peu près atteint sa valeur limite, on peut facilement mettre en évidence le courant de saturation.

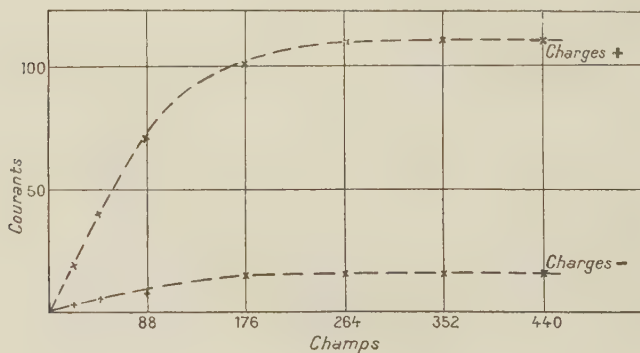
Exemple : fil d'argent à une température de 520° C.

Champ. volts	Courant.
—440	16
—352	16
—264	15
—176	15
— 88	8,7
— 44	5
— 22	2
— 12	1
+440	110

A la même température, pour les charges positives, la valeur du courant de saturation est 110.

Les courbes représentent les charges positives et négatives extraites à cette température :

Fig. 12.

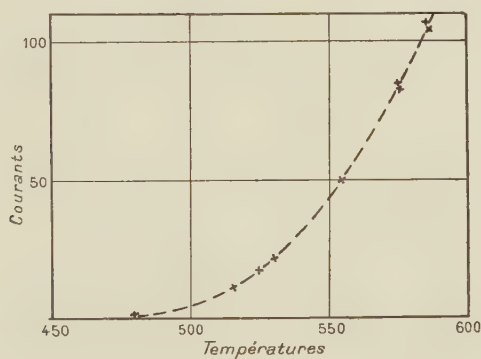


La valeur de ce courant de saturation augmente avec la température; il semble que ce soit encore suivant une loi exponentielle. On a trouvé par exemple avec un fil d'argent :

Température.	Courant.
480 ⁰	faible courant
515	12
525	18
530	22
555	50
576	83
587	108

La courbe représente les variations pour les charges négatives :

Fig. 13.



On sait que dans le vide ⁽¹⁾ avec un fil de platine, aux basses températures, les charges émises sont toutes positives; mais, à mesure que la température augmente, les charges négatives augmentent également; puis, vers 900°, les deux charges sont égales et, à température plus élevée, ce sont les charges négatives qui prédominent. Il est donc

(¹) RICHARDSON, *Phil. Trans.*, A, t. CCI, 1903, p. 497.

intéressant de voir si, à la pression ordinaire et dans l'air aux températures élevées, les charges négatives deviennent supérieures aux charges positives avec les différents métaux employés.

Quelle que soit la température de l'opération, jusqu'à rupture du fil, la charge positive a toujours été supérieure à la charge négative, mais la différence est beaucoup plus accentuée pour des fils de cuivre que pour des fils d'argent :

Ainsi avec un fil d'argent, à une température voisine de 850° , avec un champ de 88 volts, si le champ est positif le courant est 100, s'il est négatif il n'est plus que de 15 unités; le fil d'ailleurs ne tarde pas à casser.

Avec un fil de nickel, à température très élevée, le courant négatif correspond à 10 unités, le courant positif à plus de 500.

Avec un fil de cuivre, à une température voisine de 900° , alors que les charges positives dépassent 400 unités, les charges négatives ne donnent que 2 unités pour la même sensibilité réduite de l'électromètre.

La prépondérance des charges positives s'affirme donc même aux températures les plus élevées.

En résumé, il existe entre les charges positives et négatives une dissymétrie très nette; cette dissymétrie amène à penser que l'émission des charges positives et négatives n'est pas due à la même cause. Nous allons voir cette dissymétrie s'accroître quand on change la nature du gaz qui entoure le fil.

V. — INFLUENCE DES RÉACTIONS CHIMIQUES.

Nous avons vu que l'oxydation d'un métal produisait une fatigue du fil; on pourrait croire que l'émission est due à l'oxydation et que la couche d'oxyde formée, en arrêtant l'oxydation; donne au fil cette apparence de

fatigue. Nous avons vu que Stanton et, plus récemment, Campetti, attribuent à cette oxydation du cuivre l'augmentation des charges positives qu'on trouve dans l'air chauffé vers 250°C .

Pour mettre en évidence le rôle de cette oxydation dans le phénomène, nous avons deux moyens : la supprimer et l'accélérer, et voir les différences présentées avec les cas de l'air.

Pour supprimer l'oxydation on a chauffé les métaux dans le gaz carbonique, pour l'accélérer on les a chauffés dans l'oxygène.

1. *Métaux chauffés dans CO_2* . — Un fil de cuivre, chauffé progressivement dans du gaz carbonique, donne une émission nette de charges positives vers 250° ; il ne porte à ce moment aucune trace d'oxydation et l'on ne peut pas, à cette température, faire intervenir la dissociation de CO_2 pour expliquer la présence des charges positives. Les charges positives émises ne sont donc pas uniquement dues à l'oxydation du métal.

A une température de 300° , un fil de cuivre chauffé dans l'air et un fil chauffé dans le gaz carbonique donnent à peu près la même charge initiale de 200 unités; mais, alors que cette charge baisse rapidement pour le fil chauffé à l'air, elle diminue beaucoup moins vite pour le fil chauffé dans CO_2 , qui ne porte d'ailleurs pas de trace d'oxydation : ainsi donc, non seulement l'oxydation du fil n'augmente pas de façon sensible l'émission des charges positives, mais encore, par suite de l'altération superficielle qu'elle produit, elle s'oppose à cette émission.

L'émission est donc dans ce cas indépendante de l'oxydation; elle présente d'ailleurs les mêmes caractères que dans le cas de l'air. Le courant de saturation est particulièrement facile à mettre en évidence, le fil ne se fatiguant pas aussi vite qu'à l'air.

Par exemple, à 290° , on a les valeurs suivantes :

Champ.	Courants.
+440	100
+352	100
+264	100
+176	100
+ 88	66
+ 44	42
+ 22	20
+ 10	9

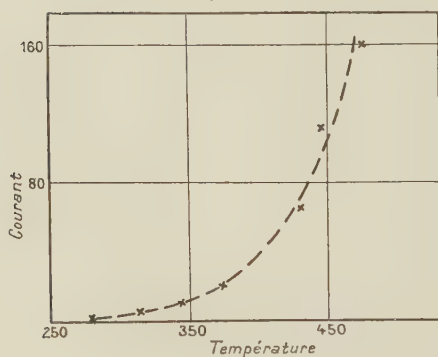
A cette température-là, dans l'air, il eût été impossible d'avoir deux mesures successives comparables, étant donnée la rapidité de fatigue du fil.

Le courant de saturation en fonction de la température varie suivant une loi analogue à celle du cas de l'air.

On a trouvé :

Température.	Courants.
280 ^o	1
315	5
345	10
375	22
430	66
445	110
475	160

Fig. 14.



résultats représentés par une courbe analogue à celle qu'on a trouvée pour l'air.

Quand un fil est chauffé dans le gaz carbonique à température élevée après avoir été chauffé à l'air, les charges positives sont diminuées par suite de l'état d'altération dans lequel se trouve la surface et elles sont alors plus faibles que dans l'air avec le même fil.

Par exemple, un fil a donné :

	Courant de chauffe.	Champ.	Charges émises.
Chauffé à l'air.....	^{amp} 10,30	+440	60
	10,70	»	135
» dans CO ₂	10,80	»	57
	11	»	140
» à l'air.....	10,50	»	80
	11	»	160

En résumé, une suppression de l'oxydation n'arrête pas l'émission des charges positives.

2. *Métaux chauffés dans l'oxygène.* — Si l'oxydation intervient dans le phénomène, en chauffant le métal dans de l'oxygène, on devra avoir une augmentation des charges émises. C'est l'inverse qui a lieu.

Exemple. — Fil de cuivre chauffé alternativement dans l'air et l'oxygène :

	Courant de chauffe.	Champ.	Charges émises.
Chauffé à l'air.....	^{amp} 10	+440	66
	10,20	»	10
» dans l'oxygène:	10,50	»	40
	10,40	»	80
» à l'air.....	10,40	»	40
	11	»	135
» dans l'oxygène:	10,10	»	40
	10,60	»	120

De même si l'on commence par l'oxygène :

	Courant de chauffe.	Champ.	Charges émises.
Chauffé dans l'oxygène.	^{amp} 10, 10	+440.	12
	11	»	135
» à l'air.....	10, 30	»	60
	10, 70	»	135
» dans l'oxygène.	10, 80	»	80
	11, 30	»	160

On voit donc que l'oxydation du fil intervient moins que la présence même du gaz oxygène, qui se traduit par une diminution de l'émission.

Cette diminution se manifeste d'ailleurs avec les métaux non oxydables tels que l'argent :

	Courant de chauffe.	Champ.	Charges émises.
Chauffé à l'air.....	^{amp} 10	+440	150
	10	»	15

Avec un autre fil :

Chauffé dans l'oxygène.	10, 60	+440	100
» à l'air.....	10, 50	»	250

Le nickel et le fer ont donné des résultats analogues. Il résulte de ces expériences que, si l'action chimique du métal sur le gaz exerce une influence sur les charges émises, cette influence doit être faible, par rapport à celle qu'exerce une simple variation de température sur le système formé par le fil et par le gaz environnant. Ce ne peut être que dans les cas où l'action chimique est particulièrement vive, qu'on peut espérer avoir une augmentation sensible des charges émises.

3. *Cas où l'action chimique semble intervenir.* — O.-W. Richardson (1) a signalé un cas où cette action

(1) RICHARDSON, *Phil. Mag.*, t. IX, 1905, p. 407.

chimique intervient très nettement dans l'émission des charges positives.

Voici son expérience et les résultats obtenus : un fil de platine neuf, décapé à l'acide azotique et chauffé au bunsen donne, quand il est porté dans un bon vide à la température de 680° , une perte de 312 unités; après l'avoir maintenu pendant 52 minutes à cette température, la perte tombe à 7,5 unités; si l'on abaisse la température à 610° cette perte devient 1,3. On introduit alors de la vapeur de phosphore : à la température ordinaire on trouve une perte de 2175 unités. Si l'on chauffe à 200° la perte devient 16900 unités, mais le fil casse aussitôt. Cette augmentation considérable des charges positives émises ne peut guère s'expliquer que par un bouleversement moléculaire dû à une action chimique très vive.

Dans le cas d'un fil d'argent chauffé dans l'hydrogène sulfuré, le phénomène, quoique beaucoup moins net, présente une certaine analogie avec le cas signalé par Richardson.

Le fil est chauffé dans l'air :

Courant de chauffe.	Champ.	Charges émises.
^{amp} 8,60	+440	7,5
8,70	»	18
9,40	»	160

Le même fil dans l'hydrogène sulfuré :

Courant de chauffe.	Champ.	Charges émises.
^{amp} 8,80	+440	20
»	»	12
»	»	6,5
9,30	»	20
»	»	16
»	»	11
9,50	»	22
»	»	15
»	»	11

La fatigue est donc très rapide par suite de l'altération de surface ; elle persiste si l'on rechauffe le même fil à l'air :

Courant de chauffe.	Champ.	Charges émises.
amp 9,20	+440	1
9,40	»	2,8
9,65	»	4

Presque tout l'effet dû à l'augmentation de température a disparu. Le même fil dans l'hydrogène sulfuré :

Courant de chauffe.	Champ.	Charges émises.
amp 8,80	+440	10
8,90	»	25
9	»	30
»	»	33
»	»	40

Le phénomène est donc plus intense que dans l'air ; à partir de ce moment le fil, au lieu d'éprouver une fatigue, présente au contraire une augmentation de l'émission ; cette émission semble donc avoir une autre cause qu'au début.

En renouvelant H^2S :

Courant de chauffe.	Champ.	Charges émises.
amp 8,40	+440	26
8,40	»	32
9	»	135
9	»	155

l'augmentation devient alors considérable et le fil casse. Il semble que l'action chimique se précipite à la fin : c'est d'ailleurs à la fin que le fil se recouvre de paillettes noires de sulfure d'argent.

L'expérience a toujours donné les mêmes résultats : au début l'émission dans l'hydrogène sulfuré est moins vive

que dans l'air, la formation de sulfure faisant disparaître à peu près complètement les charges émises dans l'air; puis, la réaction se poursuivant, l'émission des charges positives augmente; à la fin de la réaction cette augmentation est assez considérable pour que l'émission se produise même à la température ordinaire, le fil ne tardant d'ailleurs pas à casser. Quant aux charges négatives, l'émission n'est pas augmentée à mesure que l'attaque du fil s'accélère.

En résumé, il semble bien que l'action chimique intervienne, mais il est impossible d'obtenir au moyen des métaux chauffés des renseignements sur son influence, car à l'action chimique se superpose un effet beaucoup plus important, uniquement dû à l'augmentation de la température et au contact métal-gaz. Si l'on veut étudier l'influence des réactions chimiques sur l'ionisation, à partir des métaux chauffés, on se trouve dans des conditions aussi peu favorables que si l'on voulait faire cette étude à partir des gaz récemment préparés : dans ce dernier cas, aux charges dues à l'action chimique viennent s'ajouter celles que produit le barbotage, dans le premier cas, c'est l'augmentation de température qui vient augmenter les charges qu'a pu produire la réaction chimique.

VI. — NATURE DES IONS. MOBILITÉ.

1. L'existence d'un courant de saturation ramène la conductibilité, communiquée aux gaz par les métaux chauffés, à une ionisation ordinaire, c'est-à-dire à l'apparition dans le gaz de centres électriques; ces ions, se déplaçant dans le champ électrique, créent un courant entre les armatures du condensateur; comme leur production est limitée, ce courant n'augmente pas indéfiniment avec la différence de potentiel aux armatures.

La vitesse avec laquelle ces centres se déplacent dans le champ électrique est finie et n'est pas la même dans tous

les cas, d'où la notion de mobilité des ions; la mobilité étant la vitesse acquise par le centre dans un champ unité (un champ de 1 volt par centimètre).

Les mobilités des ions, dans les divers cas connus, les font ranger en deux catégories : les ions ordinaires et les gros ions.

Les ions ordinaires, par exemple, ceux produits par les rayons X, les rayons de Becquerel, ont une mobilité de l'ordre de 1 cm par seconde dans un champ de 1 volt par centimètre.

Les gros ions ont une mobilité inférieure à $\frac{1}{30}$ de millimètre dans un champ de 1 volt par centimètre; on les rencontre, par exemple, dans les gaz de l'électrolyse ⁽¹⁾, dans l'émanation du phosphore, les gaz récemment préparés ⁽²⁾, les gaz de la flamme ⁽³⁾, etc.

On n'a pas trouvé, entre ces deux catégories, des ions de mobilité intermédiaire. M. E. Bloch ⁽⁴⁾ a montré que les ions des gaz issus de la flamme, pour lesquels Mac Clelland avait trouvé des valeurs variant entre $2^{\text{mm}}, 3$ et $0^{\text{mm}}, 4$, se rangent dans la catégorie des gros ions, quand on a soin de les ramener à la température ordinaire.

Les expériences de Child ⁽⁵⁾ et celles de Rutherford ⁽⁶⁾ montrent que la mobilité des ions émis par le platine incandescent est de l'ordre de 1 cm à 2 cm dans un champ de 1 volt par centimètre. La mobilité était, soit mesurée par la méthode du champ alternatif ⁽⁷⁾, soit déduite de la chute de potentiel ⁽⁸⁾ entre une lame de platine incan-

⁽¹⁾ TOWNSEND, *Philos. Mag.*, t. XLV, 1898, p. 125.

⁽²⁾ E. BLOCH, *Thèse*, Paris, 1904.

⁽³⁾ E. BLOCH, *Bulletin des séances de la Société française de Phys.*, 1905, p. 456.

⁽⁴⁾ E. BLOCH, *loc. cit.*

⁽⁵⁾ CHILD, *Physical Review*, t. XIV, 1902, p. 221-265.

⁽⁶⁾ RUTHERFORD, *Physical Review*, t. XIII, 1901, p. 321.

⁽⁷⁾ LANGEVIN, *Thèse*, 1902.

⁽⁸⁾ RUTHERFORD, *Physical Review*, t. XIII, 1901.

descente et une deuxième lame parallèle. Les mobilités obtenues étaient donc celles qu'avaient les ions au moment de leur production, c'est-à-dire à température élevée. Il m'a paru intéressant d'essayer, pour les centres électriques produits par les métaux chauffés, un travail analogue à celui de M. E. Bloch pour les gaz issus de la flamme et de rechercher quelle est la mobilité des charges émises, quand les gaz sont ramenés à la température ordinaire.

2. *Disposition expérimentale.* — La méthode employée est la méthode des courants gazeux; le gaz étudié passe dans un condensateur cylindrique entre les armatures duquel on établit une différence de potentiel. Il est évident que le champ nécessaire pour extraire tous les ions qui sont dans le gaz, et par suite pour obtenir le courant de saturation, devra être d'autant plus grand que la mobilité des ions sera petite et le débit du gaz plus rapide. Il dépendra également de la longueur du condensateur et de l'intervalle qui sépare ses armatures.

La théorie ⁽¹⁾ montre que la différence de potentiel, nécessaire pour obtenir le courant de saturation, est donnée par la relation

$$(1) \quad V = \frac{U \operatorname{Log} \frac{b}{a}}{2\pi lK};$$

V différence de potentiel exprimée en volts, U débit du gaz exprimé en centimètres cubes, b rayon de l'armature extérieure, a et l rayon et longueur de l'armature interne en centimètres, K mobilité des ions en centimètres-seconde.

La théorie suppose le champ uniforme et la mobilité des ions bien définie; dans ces conditions la courbe de saturation présente un coude très net; quand les mobilités sont variées, l'angle du coude s'émousse et est remplacé par un raccord à courbure plus ou moins grande. On

(1) E. BLOCH, *Ann. Ch. Phys.*, t. IV, 1905, p. 47.

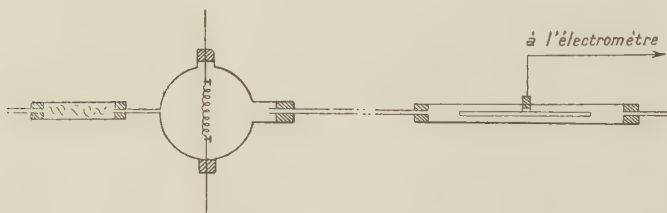
peut encore cependant à partir de la formule (1) obtenir la valeur d'une mobilité moyenne.

La mesure des mobilités moyennes revient donc à la détermination de la courbe de saturation.

L'appareil était disposé de la façon suivante :

L'air provenant d'un récipient à air comprimé passe dans un détendeur; un régulateur de pression permet d'obtenir un débit constant. Ce débit est mesuré au moyen d'un compteur à gaz ordinaire. A sa sortie du compteur l'air traverse un tube rempli de coton qui a pour but d'arrêter les poussières ou les ions que le gaz pourrait contenir; il vient ensuite dans un récipient où le fil étudié est chauffé au moyen d'un courant électrique. Le récipient dans lequel le fil était chauffé avait plus de 1^l de capacité, il était séparé du condensateur par un tube de verre de 50^{cm} de longueur environ et de 1^{cm} de diamètre; le fil n'était chauffé que pendant le temps nécessaire aux lectures et remplacé après chaque opération; étant donnée la vitesse du courant d'air, le gaz arrivait dans le condensateur à une température qui devait être voisine de la température ordinaire; en tout cas, à la sortie du tube à mobilité un thermomètre n'indiquait aucune variation sensible de température.

Fig. 15.



L'armature extérieure du condensateur cylindrique avait 2^{cm},8 de diamètre, l'armature intérieure 35^{cm},5 de long et 0^{cm},8 de diamètre. Cette dernière armature était

reliée à une des paires de quadrants d'un électromètre Curie, disposé comme nous l'avons déjà vu. L'armature externe était reliée à l'un des pôles d'une batterie d'accumulateurs, dont l'autre pôle était au sol; il existait donc une différence de potentiel, variable à volonté, entre les deux armatures. Le tube à mobilité, parfaitement isolé à la paraffine, était protégé électrostatiquement, ainsi que l'électromètre et le tube de connexion.

3. Les résultats obtenus dépendent naturellement de la vitesse du courant gazeux.

Par exemple, pour un débit de 112 cm^3 par seconde, on a trouvé pour les charges positives :

Champ.	Courant.
+375	73
+280	73
+185	71
+ 90	62
+ 45	52
+ 22	31
+ 11	18
0	0

Pour un débit de 42 cm^3 par seconde, on n'a plus que :

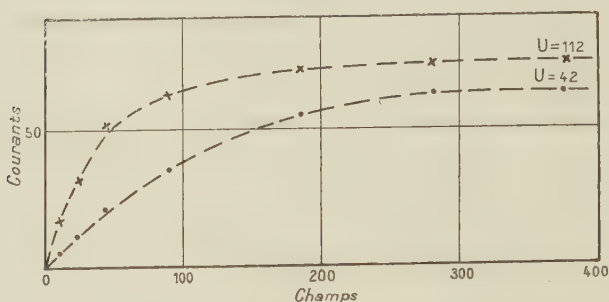
Champ.	Courant.
+375	63
+280	63
+185	55
+ 90	35
+ 45	20
+ 22	11
+ 11	5
0	0

Les résultats sont représentés par les deux courbes (*fig. 16*).

Quand la vitesse du gaz diminue on voit que le coude devient moins net; donc, comme dans le cas des gaz issus de la flamme, il doit exister des ions dont la mobilité est

d'autant plus faible qu'ils mettent plus de temps pour arriver jusqu'au condensateur.

Fig. 16.



L'emploi de la formule théorique donne comme valeur de ces mobilités :

Pour $U = 112$ $K = 0^{mm}, 096$ seconde-volt-cm

Pour $U = 42$ $K = 0^{mm}, 017$ seconde-volt-cm

On voit que ces mobilités sont de l'ordre de celles de gros ions.

Les ions négatifs présentent un courant de saturation moins intense que les ions positifs, mais ils donnent des résultats analogues, quoique moins bien définis.

VI. — CONCLUSION.

Il résulte des expériences de ce Chapitre que, dans l'air à la pression ordinaire, les phénomènes ont une allure qui rappelle les résultats obtenus par Richardson dans les gaz aux basses pressions avec le platine.

Quoique l'action chimique produite à la surface du métal intervienne dans le phénomène, on ne peut expliquer par cette intervention les résultats obtenus. On a en outre l'impression que le phénomène est surtout superficiel; il est naturel de penser à la couche double élec-

trique qui doit exister à la surface de séparation du métal et du gaz.

Nous allons voir dans le Chapitre III comment on peut, en partant de cette notion, expliquer les résultats expérimentaux des deux premières Parties.

CHAPITRE III.

Théorie électronique des métaux.

I.

1. On a distingué pendant longtemps deux classes de conducteurs : ceux qui laissent passer le courant, sans aucune modification moléculaire apparente, comme les métaux ; ceux pour lesquels ce passage est accompagné d'une décomposition chimique, comme les électrolytes.

Dans ce dernier cas, la théorie d'Arrhénius explique toutes les particularités de la conductibilité ; il y a, dans l'électrolyte, un équilibre entre les molécules neutres et des centres chargés, les uns positivement, les autres négativement ; ces centres sont invariablement liés aux molécules du sel en solution, les positifs à l'atome métallique, les négatifs au radical.

L'étude de la conductibilité des gaz issus de la flamme amena Giese à l'hypothèse des centres analogues chargés électriquement et provenant d'une dissociation moléculaire du gaz. L'étude des rayons cathodiques, celle de la conductibilité des gaz sous l'action des rayons X et des substances radioactives, vinrent donner corps à cette hypothèse, qui constitue ce qu'on appelle l'*ionisation des gaz*.

Mais alors que, dans l'électrolyse, les ions ont tous une individualité et que leur nature dépend essentiellement du milieu dans lequel ils se trouvent, dans la conductibilité des gaz, les ions perdent toute individualité.

Quelle que soit la nature du gaz où se produit la conductibilité, quelle qu'en soit l'origine, que les centres négatifs soient ceux qui constituent les rayons cathodiques, qu'ils soient dus aux rayons Röntgen, aux substances radioactives, à la lumière ultra-violette, aux conducteurs incandescents, on trouve toujours que le rapport de leur charge électrique à leur masse a la même valeur. Leur charge est la même que celle de l'atome d'hydrogène dans l'électrolyse, mais leur masse est environ 1000 fois plus petite que celle de l'atome électrolytique.

La mesure du rapport de la charge électrique à la masse faite pour les centres positifs a donné des valeurs beaucoup plus faibles que pour les centres négatifs : ce qui fait supposer que ces centres positifs ont des masses beaucoup plus grandes.

L'apparition des mêmes centres négatifs dans tous les phénomènes de conductibilité, le fait que leur charge et leur masse sont invariables, de quelque substance qu'ils proviennent et de quelque manière qu'on les ait produits, amènent à penser que ces corpuscules pénètrent toute matière et même qu'ils en forment un élément essentiel.

Il est donc naturel d'admettre que ces corpuscules négatifs ou électrons se trouvent dans les métaux et que c'est à eux qu'est due la conductibilité métallique; on n'aura plus ainsi qu'une classe unique de conducteurs, le mécanisme de la conductibilité restant le même dans tous les cas.

Cette idée avait été émise par Giese (1) bien avant qu'on entrevît cette unité de la matière à l'état corpusculaire; elle a été le point de départ de très nombreux travaux, dont l'ensemble constitue la théorie électronique des métaux.

Je rappellerai seulement les points essentiels et les

(1) GIESE, *Wied. Ann.*, t. XVII, 1882, p. 538.

principaux résultats de cette théorie, pour ne m'occuper ensuite que de ce qu'elle a de commun avec les expériences des deux premiers Chapitres.

Dans tous les métaux il existerait des centres chargés négativement, provenant d'une dissociation moléculaire, et des centres positifs, résidus de cette dissociation quand une partie des centres négatifs a abandonné la molécule. Le nombre de corpuscules qui existent à chaque instant dans 1 cm^3 de la substance résulte d'un équilibre dynamique entre la recombinaison des centres négatifs et des molécules électrisées positivement et la dissociation des molécules neutres.

Les centres négatifs, relativement petits par rapport aux positifs, peuvent en majeure partie se mouvoir librement dans la masse avec une très grande vitesse, alors que les centres positifs, beaucoup plus gros, sont très peu mobiles et semblent osciller autour de positions fixes. En somme, un métal aurait une structure spongieuse, formée de molécules et d'ions positifs fixes, au travers desquels les corpuscules négatifs, en état perpétuel d'agitation, se déplacent comme les molécules de la théorie cinétique des gaz.

L'application aux électrons des raisonnements de la théorie cinétique des gaz développée par le professeur Drude ⁽¹⁾ et par J.-J. Thomson ⁽²⁾ les a conduits à des résultats parfaitement concordants avec l'expérience.

Les corpuscules étant mobiles se déplaceront sous l'action d'un champ électrique, d'où la conductibilité métallique; leur concentration, suivant la nature du conducteur, explique l'existence de différences de potentiel au contact et les phénomènes qui en découlent ⁽³⁾.

(1) DRUDE, *Annalen der Physik*, t. I, 1900, p. 566; t. III, 1900, p. 369.

(2) J.-J. THOMSON, *Rapport au Congrès international*, t. III, 1900.

(3) GIESE, *Wied. Ann.*, t. XXXVII, 1889, p. 576.

Les chocs répétés de ces corpuscules entre eux seront suivis d'action calorifique et expliqueront la propagation de la chaleur d'un point à l'autre du métal. La similitude d'origine entre les deux conductibilités thermique et électrique laisse prévoir l'existence entre elles d'un certain rapport; aussi la théorie permet-elle ⁽¹⁾ de retrouver la loi Wiedemann-Franz et d'expliquer les exceptions qu'elle présente.

Un champ magnétique produira une modification des trajectoires des corpuscules et diminuera leur libre parcours moyen; par suite, leur vitesse acquise sous l'influence d'une différence de potentiel sera amoindrie, d'où la variation de résistance électrique que présentent certains conducteurs, tels que le bismuth, quand on les place dans un champ magnétique ⁽²⁾.

L'action du champ magnétique, modifiant la distribution des électrons dans le métal, permet également d'expliquer les phénomènes galvanométriques.

L'action de la température, produisant aussi une variation dans cette distribution, permettra l'explication des phénomènes thermo-électriques, etc.

2. L'hypothèse d'électrons mobiles et libres dans le métal suppose qu'il y a, à la surface de séparation du métal et du gaz, une différence de potentiel antagoniste s'opposant à la sortie des corpuscules négatifs; si cette différence de potentiel n'existait pas, rien ne s'opposerait à la sortie des électrons libres et mobiles; ils s'échapperaient du métal, comme le feraient les molécules du gaz d'un récipient dont les parois présenteraient des fuites. La sortie des électrons constituerait, d'ailleurs, autour du métal qui resterait positif, une atmosphère négative, et il se formerait une couche électrique double à la surface de

⁽¹⁾ DRUDE, *loc. cit.*

⁽²⁾ J.-J. THOMSON, *Congrès de Physique de 1900*, t. III.

séparation du métal et du gaz. Cette couche double aurait son feuillet positif sur le métal et son feuillet négatif dans le gaz.

Il est facile, en répétant le raisonnement de Nernst, de trouver l'expression de la différence de potentiel résultant de cette couche double.

Nous admettrons, pour cela, qu'il y a des électrons libres, non seulement dans le métal, mais même dans l'atmosphère gazeuse qui l'entoure. Nous verrons qu'étant donné le nombre excessivement petit de ces corpuscules libres (10^{-26} par centimètre cube) cette hypothèse n'a rien d'in vraisemblable, et les gaz peuvent être considérés comme des isolants parfaits. Ces électrons libres étant beaucoup plus petits que les molécules gazeuses pourront se mouvoir entre ces molécules, quoiqu'elles soient elles-mêmes en état perpétuel d'agitation.

L'assimilation des électrons libres dans le métal aux molécules d'un gaz qui serait enfermé dans un récipient amène à considérer ces corpuscules comme exerçant, par suite de leurs chocs répétés, une certaine pression sur la surface du conducteur qui les contient. La théorie cinétique des gaz nous donne comme valeur de cette pression :

$$p = \frac{1}{3} N m u^2,$$

N étant le nombre des électrons dans 1 cm^3 du métal ;

m masse d'un électron ;

u vitesse moyenne d'agitation de ces électrons.

Comme l'énergie cinétique moyenne d'un électron $\frac{1}{2} m u^2$ est égale à αT , la pression hypothétique des électrons sur la surface de séparation du côté du métal sera

$$p = \frac{2}{3} \alpha T N,$$

α constante universelle, T température absolue.

Les électrons libres qui sont dans le gaz exerceront sur la surface de séparation et du côté du gaz une pression

$$p' = \frac{2}{3} \alpha T N',$$

N' nombre d'électrons libres par centimètre cube de gaz.

A la surface de séparation métal-gaz, il y a donc une discontinuité de pression; quand un électron s'échappera du métal, l'énergie mise en jeu sera la même que celle que mettrait en jeu une molécule gazeuse qui passerait du volume v sous la pression p au volume v' sous la pression p' , c'est-à-dire

$$\int_1^2 p dv = \frac{2}{3} \alpha T \int_1^2 - \frac{dN}{N} = \frac{2}{3} \alpha T \text{Log} \frac{N}{N'}.$$

Or, la discontinuité de pression correspond à une discontinuité de potentiel à la surface de séparation; soit E la valeur de cette différence de potentiel.

Un électron de masse électrique μ qui franchit cette discontinuité de potentiel E met en jeu une énergie $E\mu$ qui doit égaler l'énergie trouvée plus haut.

D'où l'on tire, pour la différence de potentiel,

$$E = \frac{2}{3} \frac{\alpha T}{\mu} \text{Log} \frac{N}{N'}.$$

Cette formule nous montre que, pour une température donnée, la différence de potentiel est seulement fonction du nombre des électrons libres dans les deux milieux; elle nous fait voir que pour changer cette différence de potentiel il sera nécessaire de faire varier la distribution des électrons des deux milieux; elle nous permettra, en outre, de retrouver immédiatement la formule que Richardson a trouvée pour la variation de l'émission des corpuscules négatifs en fonction de la température.

Pour établir la formule de Nernst nous n'avons fait

intervenir, en aucune façon, la constitution des couches de passage du métal au gaz; il n'y a donc aucune contradiction à supposer qu'à la surface de séparation des deux milieux il y a une couche double.

Nous allons essayer de préciser la nature et la constitution de cette couche double et montrer le rôle qu'elle doit vraisemblablement jouer dans les phénomènes étudiés expérimentalement.

« La présence d'une couche double à la surface de séparation de deux milieux, dit J.-J. Thomson ⁽¹⁾, suppose l'existence à la surface de chacun d'eux d'une couche de matière dont la nature intime n'est identique ni à celle de l'un, ni à celle de l'autre; elle implique aussi l'existence d'une certaine quantité d'une combinaison chimique procédant à la fois des deux corps, ou mieux des premiers stades d'une telle combinaison incomplète et inachevée, car toute combinaison chimique parfaite possède la neutralité électrique. »

Nous avons vu que la théorie électronique des métaux suppose qu'il y a autour des métaux une atmosphère de corpuscules négatifs. Il y aurait, en somme, à la surface de séparation du métal et du gaz, d'un côté des centres chargés positivement peu mobiles, de l'autre des centres négatifs en état perpétuel d'agitation.

Ces centres positifs et négatifs constamment agités s'entrechoqueront mutuellement comme le feraient les molécules de deux gaz différents qui seraient de part et d'autre de la surface. Des chocs mutuels de ces centres positifs et négatifs il résultera des centres neutres et mixtes, de même que des chocs mutuels des molécules de deux gaz il peut résulter des molécules mixtes d'un composé de ces deux gaz.

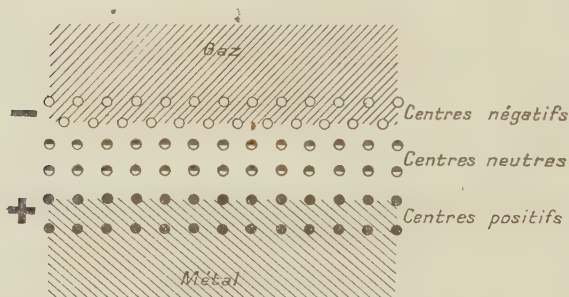
Ces centres neutres sépareront, en quelque sorte, les

(¹) J.-J. THOMSON, *Les décharges électriques dans les gaz*, p. 17.

deux feuillets de la couche double; ils formeront ce composé chimique incomplet et procédant à la fois des deux corps dont parle J.-J. Thomson.

En somme, au point de vue statique et abstraction faite de l'agitation des centres, la couche double à la surface de séparation d'un métal et d'un gaz serait constituée d'une couche de centres positifs du côté du métal, d'une couche de centres négatifs du côté du gaz et entre les deux une couche de centres neutres.

Fig. 17.



En réalité, dans l'hypothèse cinétique, tous ces centres s'entrechoquent et de nouveaux centres neutres se forment alors que d'autres se dissocient. L'équilibre statique précédent correspond donc à un équilibre dynamique entre les centres chargés et les centres neutres, équilibre qui sera atteint quand la vitesse de formation des centres neutres sera égale à leur vitesse de décomposition.

Nous supposons que cet équilibre est analogue à un équilibre chimique réversible, ce qui nous permettra de lui appliquer les raisonnements cinétiques ou thermodynamiques qu'on fait dans ce dernier cas.

La constitution précédente pour la couche double étant admise, il est facile de voir que toute modification de l'équilibre entre les centres chargés et les centres

neutres de cette couche se traduira par une apparition de centres chargés dans le gaz et dans le métal.

Si, par exemple, la modification de l'équilibre se traduit par une dissociation des centres neutres, les centres positifs et négatifs, produits de cette dissociation, se trouveront placés, comme l'étaient les centres neutres, dans un champ électrique très intense (environ 1 volt pour 10^{-5} cm); d'après l'orientation du champ les centres positifs seront projetés du côté du gaz, les centres négatifs du côté du métal; le gaz se chargera positivement, le métal négativement.

Si, au contraire, le déplacement de l'équilibre se traduit par une augmentation du nombre des centres neutres, les centres chargés qui ont servi à la formation de ces nouveaux centres neutres proviennent des couches des centres positifs et négatifs; la diminution du nombre de ces derniers centres amène une diminution de la différence de potentiel au contact métal-gaz. Or, comme c'est cette différence de potentiel qui empêche les électrons libres du métal d'abandonner ce dernier, si elle diminue, des corpuscules négatifs s'échapperont dans le gaz; le gaz se chargera négativement et le métal positivement.

Ce que nous venons de dire suppose que les centres neutres, résultant de l'association d'un centre positif et d'un centre négatif, peuvent se dissocier; cela ne sera plus vrai dans le cas contraire. Si, par exemple, le gaz attaque le métal, les feuillettes de la couche double ne seront plus séparés par les premiers stades d'une combinaison chimique incomplète et inachevée susceptible de se décomposer, mais par un composé chimique bien défini et neutre qui ne se dissociera pas et empêchera la combinaison des centres positifs et négatifs des feuillettes; le phénomène sera arrêté ou du moins fortement atténué. L'expérience nous a, en effet, montré qu'une altération de la surface du métal diminuait l'intensité des charges émises.

En résumé, s'il n'y a pas d'action chimique du gaz sur le métal, toute modification d'équilibre des centres qui forment la couche double se traduira dans l'espace environnant par une apparition de charges positives ou négatives. Or, la modification peut se faire, soit à température constante, par une modification de la surface (phénomènes électrocapillaires), soit en maintenant la surface constante, par une variation de température (phénomènes thermo-électriques).

II. — PHÉNOMÈNES ÉLECTROCAPILLAIRES.

Nous admettons que la couche double à la surface de séparation des deux milieux résulte d'un équilibre dynamique entre les centres chargés et les centres neutres, équilibre atteint quand le nombre des centres neutres qui se forment égalera celui de ceux qui se décomposent dans le même temps ; nous pourrons appliquer intégralement les raisonnements thermodynamiques ou cinétiques qu'on applique à un équilibre chimique ⁽¹⁾.

La température étant constante, quand l'équilibre a lieu, il y a entre les concentrations des centres, c'est-à-dire les nombres de ces centres par unité de volume, la relation de Guldberg et Waage :

$$C_1 C_2 = K \Gamma,$$

C_1 , C_2 , Γ concentrations des centres positifs, négatifs et neutres ;

K coefficient qui dépend uniquement de la température.

Bien entendu, la relation sera de cette forme si l'on admet qu'un centre neutre résulte de la combinaison d'un seul centre positif avec un seul centre négatif.

Supposons que l'épaisseur des différentes couches soit

⁽¹⁾ VAN T'HOFF, *Leçons de Chimie physique*, p. 118.

la même et constante; si n_1, n_2 et N sont les nombres des centres positifs, négatifs et neutres qui constituent la couche double, on pourra écrire

$$C_1 = \frac{n_1}{S}, \quad C_2 = \frac{n_2}{S}, \quad \Gamma = \frac{N}{S},$$

S étant la surface du conducteur.

En portant dans la relation de Guldberg et Waage, il vient

$$(1) \quad n_1 n_2 = KNS,$$

formule qui va nous permettre de retrouver les différents résultats qu'a donnés l'expérience.

1. *Expérience de l'entonnoir.* — La formule (1) montre que, si S augmente et si cette augmentation est assez rapide pour qu'on puisse considérer n_1 et n_2 comme constants, l'augmentation de S entraîne la diminution de N , le nombre des centres neutres diminue, une partie d'entre eux se dissocient, des centres positifs sont projetés dans le gaz, des centres négatifs sur le métal.

Donc, quand une goutte se forme, le mercure de l'entonnoir se charge négativement et il y a dans le gaz apparition de charges positives.

La goutte en se détachant emporte les charges positives de la couche double qui sont à sa surface et laisse, dans le gaz environnant le point où s'est formée la goutte, des charges négatives.

En définitive, le mercure de l'entonnoir doit se charger négativement, les gouttes doivent emporter des charges positives; dans le gaz, au point où se forme la goutte, il doit y avoir des charges à la fois positives et négatives; ces dernières charges se neutraliseront s'il n'y a aucun champ électrique pour les capter.

Quand de nouvelles gouttes s'écouleront, le phénomène recommencera; il n'y aura pas accumulation de charges

d'un seul signe au point où se forment les gouttes et il s'établira un véritable courant du mercure de l'entonnoir au mercure du bas, le pôle positif étant en bas et le négatif en haut.

C'est bien ce que l'expérience a donné : nous avons vu que, lorsqu'il n'y avait pas de phénomène secondaire (pénétration de charges au point d'écoulement), le cylindre de Faraday accusait des charges positives et le mercure de l'entonnoir des charges négatives. Nous avons vu aussi que, dans l'espace qui environne le point où se forment les gouttes, il y avait à la fois des charges positives et négatives.

Nous avons dit que nous supposons la variation de S assez rapide pour que n_1 et n_2 puissent être considérés comme constants, c'est-à-dire que la surface varie assez rapidement pour que le nombre des centres qui forment les feuillets positif et négatif n'ait pas le temps de changer ; il est évident que plus la variation est brusque, plus on se rapproche de cette condition ; on peut donc s'attendre à ne pas trouver une augmentation des charges emportées proportionnelle aux variations de la surface, mais à voir augmenter ces charges plus rapidement que ces variations de surface, comme l'a montré l'expérience que nous avons faite en variant la vitesse avec laquelle le mercure s'écoulait de l'entonnoir.

Nous verrons plus loin qu'en l'absence de tout champ électrique une élévation de température se traduit par une augmentation de la différence de potentiel ; ce qui est d'ailleurs bien évident, puisque, lorsque la température s'élève, la vitesse d'agitation thermique des électrons augmente ; par conséquent, il en sort un plus grand nombre, épaississant l'atmosphère négative autour du métal, et la différence de potentiel qui s'oppose à la sortie des électrons augmente.

Cette augmentation de la différence de potentiel se tra-

duit donc par un accroissement des charges qui forment la couche double; les charges mises en jeu dans l'expérience de l'entonnoir doivent augmenter quand la température croît; l'expérience a confirmé.

2. *Expérience de l'électromètre.* — On conçoit facilement que la constante capillaire dépende essentiellement de l'équilibre des centres chargés et neutres qui se produit à la surface de séparation : les actions électrostatiques des centres électriques chargés viennent s'ajouter aux attractions moléculaires; la couche des centres neutres, qui sépare les feuillets, vient changer la distance et par conséquent les attractions des molécules matérielles des deux milieux. Une modification des centres positifs et négatifs et de la couche des centres neutres qui les sépare se traduira par une modification de la constante capillaire.

Si l'on augmente le nombre des centres chargés qui constituent les couches positives et négatives, il se produira également une augmentation des centres neutres et mixtes qui séparent les deux feuillets. Les répulsions électrostatiques et l'augmentation de la couche neutre diminueront les attractions moléculaires à la surface qui tendra à augmenter. La constante capillaire diminuera.

Ce sera l'inverse si l'on diminue ces charges.

Dans l'expérience de l'électromètre, quand le mercure de la pointe est positif, des centres négatifs sont attirés du côté du gaz, des centres positifs du côté du métal, les nombres n_1 et n_2 des centres chargés de la couche double augmentent. Comme on doit avoir

$$n_1 n_2 = K. NS,$$

K étant constant, une augmentation de n_1 et n_2 , assez rapide pour qu'on puisse considérer N comme constant, entraînera une augmentation de S; il y aura diminution de la constante capillaire et augmentation de la surface, le niveau baissera dans la pointe.

Quand le mercure est négatif, c'est l'inverse qui se produit : il y a appel de centres, positifs du côté du gaz, négatifs du côté du mercure ; n_1 et n_2 diminuent, S également. Les répulsions électrostatiques seront plus faibles, la couche des centres neutres qui séparent les deux milieux sera moins forte, les attractions moléculaires seront plus grandes, la surface de séparation mercure-air tendra à diminuer, la constante capillaire augmentera.

Dans ce dernier cas, la différence de potentiel au contact diminue ; mais alors, comme les électrons qui sont dans le métal sont arrêtés par cette dernière différence de potentiel et qu'ils ont, à température constante, la même vitesse d'agitation, le nombre d'électrons qui peuvent quitter le métal augmentera et il arrivera un moment où les charges émises par le métal à la température de l'expérience égaleront celles qu'apporte le champ électrique ; à ce moment, un équilibre sera atteint et le niveau se fixera. Ceci expliquerait pourquoi nous n'avons pu mettre en évidence un maximum, dans la constante capillaire, quand la couche double diminue et pourquoi on constate un ralentissement dans la vitesse de déplacement à mesure que le niveau s'élève.

Nous savons qu'une augmentation de température provoque une émission de corpuscules négatifs par le métal ; en l'absence de tout champ électrique, une augmentation de température produira donc une augmentation de la couche double tendant à s'opposer à cette émission. Cette augmentation de la couche double doit donc être accompagnée d'une diminution de la constante capillaire. Or, on sait depuis longtemps que la constante capillaire du mercure diminue quand la température s'élève, cette diminution étant plus rapide que ne l'indiquerait une variation de la cohésion sous l'action de la température : il est probable que l'augmentation de la couche double contribue à cette diminution de la constante capillaire.

En résumé, la conception électronique des métaux est parfaitement d'accord avec les résultats obtenus dans le premier Chapitre; nous allons voir qu'elle permet d'interpréter également les résultats du second.

III. — PHÉNOMÈNES THERMO-ÉLECTRIQUES.

1. Les métaux chauffés émettent à température relativement basse des charges uniquement positives, aux températures plus élevées des charges à la fois positives et négatives.

Richardson a montré que l'hydrogène occlus dans le métal n'était pas la cause de l'émission des charges négatives, comme le croyait H.-A. Wilson : quand on fait passer de l'hydrogène à travers un tube de platine chauffé, l'émission négative du platine chaud n'est pas augmentée; l'émission positive du platine est au contraire augmentée quand de l'hydrogène la traverse; Richardson a donc été naturellement amené à admettre que cette production des charges positives était due aux gaz occlus dans le métal, alors que l'émission négative serait due aux électrons qui sortent du métal.

Nous avons vu le rôle essentiel que joue l'état de la surface dans l'émission de ces charges positives. Une altération de cette surface arrête l'émission : le nettoyage la fait réapparaître. L'expérience de Richardson ne prouve pas que les charges positives soient dues à l'hydrogène qui traverse le métal, car le passage de l'hydrogène à travers la paroi modifie la surface de contact du métal et du gaz, par conséquent modifie l'émission positive, si cette émission est uniquement due à ce qui se passe au contact du métal et du milieu environnant.

D'ailleurs, les gaz émis proviennent vraisemblablement des couches superficielles et non du cœur du métal; par conséquent, le phénomène se passe à la surface, et, tant

qu'on n'aura pas mis nettement en évidence la relation existant entre les charges produites et les gaz émis, ce qu'on explique par l'hypothèse de Richardson pourra s'expliquer par l'hypothèse d'une action purement de contact.

L'interprétation de Richardson n'est encore qu'une hypothèse, complètement indépendante de la théorie cinétique par laquelle il explique l'émission des charges négatives. Sans prétendre que l'émission des gaz occlus n'intervient pas dans l'émission des charges positives, je me propose de montrer que cette émission peut s'expliquer par un mécanisme se rattachant à la théorie électronique des métaux et par conséquent à la production des charges négatives.

Quand on augmente la température du métal, on produit un accroissement de la vitesse d'agitation des électrons dans ce métal, puisque la force vive moyenne d'un électron $\frac{1}{2} mu^2$ est égale à αT . La vitesse d'agitation étant plus grande, un certain nombre d'électrons pourront franchir la couche double et venir dans le milieu environnant : c'est l'émission des charges négatives. L'augmentation de température produira également une variation de la vitesse d'agitation des centres qui forment la couche double, d'où un déplacement de l'équilibre des centres chargés et neutres de cette couche et la mise en liberté dans le gaz des charges positives si le déplacement de l'équilibre se traduit par une dissociation de centres neutres.

2. *Émission des charges négatives.* — Voici la démonstration faite par Richardson ⁽¹⁾ de la formule qui donne la variation du nombre des centres émis en fonction de la température.

Soit Φ l'énergie mise en jeu par un électron, qui fran-

(1) RICHARDSON, *Philos. Trans.*, A, t. CCI, 1903, p. 497.

chit la couche double à la surface de séparation des deux milieux. Les particules négatives qui sortiront à une température T sont celles dont l'énergie cinétique est supérieure à Φ , c'est-à-dire celles pour lesquelles

$$\frac{1}{2} mu^2 \geq \Phi,$$

u étant la vitesse moyenne d'agitation normale à la surface. Pour avoir le nombre des électrons qui sont émis à la température T , il suffit donc de calculer le nombre des corpuscules pour lesquels la vitesse moyenne d'agitation normale à la surface est supérieure à $\sqrt{\frac{2\Phi}{m}}$, m étant la masse d'un électron.

Or la théorie cinétique nous apprend que, lorsque la vitesse d'ensemble des molécules est nulle ou négligeable par rapport à leur vitesse d'agitation, le nombre des molécules contenues dans l'unité de volume et ayant des composantes de vitesses comprises entre u et $u + du$, v et $v + dv$, w et $w + dw$, dans trois directions respectivement rectangulaires, est donné par la formule

$$n \left(\frac{km}{\pi} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-km(u^2+v^2+w^2)} du dv dw;$$

n nombre de corpuscules par centimètre cube, m masse de chacun d'eux, $\frac{3}{4}k$ étant l'énergie moyenne de translation d'un corpuscule, égale d'ailleurs à celle d'une molécule gazeuse à la température considérée. Le nombre des corpuscules, possédant ces composantes, qui frappent l'unité de surface normale à u dans une seconde sera

$$n \left(\frac{km}{\pi} \right)^{\frac{3}{2}} u e^{-km(u^2+v^2+w^2)} du dv dw.$$

Si nous supposons la surface du conducteur chauffé normale à l'axe des u , le nombre des corpuscules dont la

composante normale de la vitesse est supérieure à $\sqrt{\frac{2\Phi}{m}}$ et qui viennent frapper l'unité de surface dans l'unité de temps sera donc

$$\int_{\sqrt{\frac{2\Phi}{m}}}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} n \left(\frac{km}{\pi} \right)^{\frac{3}{2}} u e^{-km(u^2+v^2+w^2)} du dv dw,$$

c'est-à-dire, en intégrant,

$$\frac{n}{2} (km\pi)^{-\frac{4}{2}} e^{-2k\Phi} \quad \text{ou} \quad n \sqrt{\frac{4}{3} \frac{\alpha T}{m\pi}} e^{-\frac{3\Phi}{2\alpha T}},$$

puisque $k = \frac{3}{4\alpha T}$, α étant la constante des gaz.

Quant au courant de saturation produit par une surface S, il sera

$$C = n \mu S \sqrt{\frac{4}{3} \frac{\alpha T}{m\pi}} e^{-\frac{3\Phi}{2\alpha T}},$$

μ étant la charge d'un corpuscule.

Il est à remarquer que la formule de Richardson n'est autre chose que la formule de Nernst :

$$E = \frac{2}{3} \frac{\alpha T}{\mu} \text{Log} \frac{N}{N'},$$

N et N' étant le nombre des électrons libres dans les deux milieux quand l'équilibre est atteint; cette formule s'écrit en effet

$$N' = N e^{-\frac{3E\mu}{2\alpha T}} = N e^{-\frac{3\Phi}{2\alpha T}}.$$

L'équilibre ne pourra être atteint qu'en l'absence de tout champ électrique; il aura lieu lorsque le nombre d'électrons qui sortiront du métal sera égal au nombre des électrons du milieu environnant qui y rentreront.

Mais le nombre d'électrons qui rentreront dans le métal par seconde n'est pas égal à N' , nombre d'électrons libres dans 1 cm^3 du milieu environnant le métal, mais à ceux de ces électrons qui ont une composante de la vitesse d'agitation normale à la surface, c'est-à-dire que ce nombre est égal à $N' \sqrt{\frac{4}{3} \frac{\alpha T}{m \pi}}$, en appliquant les résultats de la théorie cinétique.

Le nombre des électrons qui sort par seconde, par unité de surface, de l'intérieur du métal est donc

$$x = N \sqrt{\frac{4}{3} \frac{\alpha T}{m \pi}} e^{-\frac{3}{2} \frac{\Phi}{\alpha T}},$$

qui est la formule de Richardson.

En présence d'un champ électrique, les électrons sortis sont immédiatement captés par le champ, l'équilibre ne sera jamais atteint et dans chaque seconde il sortira de l'unité de surface un nombre d'électrons constamment égal à x .

D'où un courant de saturation constant.

Quant à la fatigue du fil, on ne peut guère l'expliquer que par une modification de la surface de contact du métal et du gaz, qui, changeant la nature des couches de passages, vient faire varier l'énergie nécessaire à la sortie d'un électron de l'intérieur du métal.

Nous avons vu qu'expérimentalement plus rapide était l'altération de la surface de contact (oxydation, sulfuration), plus grande était la fatigue.

On peut écrire la relation précédente sous la forme

$$C = N_1 \alpha T^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{b}{T}}$$

ou

$$(1) \quad \text{Log } C = A + \frac{1}{2} \text{Log } T - \frac{B}{T}.$$

L'expérience a donné :

C.	T.	Log C.	$\frac{1}{2} \text{ Log T.}$	$\frac{1}{T}$	Calculé.	
					Log C.	C.
12	788	1,079	1,448	0,00127	»	»
18	798	1,255	1,451	0,00125	1,256	18
22	803	1,342	1,452	0,00124	»	»
50	830	1,699	1,459	0,001204	1,683	48,3
83	850	1,919	1,464	0,001177	1,899	79,3
108	860	2,035	1,467	0,00116	2,049	112

On constate que la vérification est bonne, car nous avons vu à propos de la mesure des courants, que l'erreur relative dans leur mesure pouvait atteindre $\frac{1}{30}$.

On peut, à partir de ces expériences, calculer le nombre d'électrons qu'il y a dans 1 cm^3 du métal et la discontinuité de potentiel à la surface. Il faut au préalable étalonner l'électromètre et le condensateur.

L'étalonnage de l'électromètre a été fait au moyen d'un condensateur auxiliaire ⁽¹⁾. On a trouvé, pour l'expérience précédente, qu'une division de la graduation correspondait à une quantité d'électricité de 0,0011 unité électrostatique.

Le fil d'argent employé avait $\frac{3}{10}$ de millimètre de diamètre et 25 cm de longueur.

En remplaçant les lettres par leur valeur dans la formule : $a = 34.10^{-6}$ environ.

En prenant les valeurs trouvées aux températures absolues 830 et 860, on a deux équations à deux inconnues N et b.

On tire $N = 4,9.10^{18}$; il y aurait donc environ 10^{19} électrons libres dans 1 cm^3 de métal argent, pour des températures comprises entre 550° et 600° C . Ce résultat concorde avec ceux déjà trouvés qui oscillent autour de 10^{20} .

Quant à b on obtient : $b = 3,15.10^4$

(¹) E. BLOCH, *Thèse*, p. 74.

Cette valeur de b permet de déterminer la discontinuité de potentiel à la surface; nous avons posé $b = \frac{3\Phi}{2\alpha}$, Φ étant l'énergie mise en jeu par un électron pour franchir la couche double, c'est-à-dire $E\mu$, E étant la discontinuité de potentiel. En remplaçant μ et α par leur valeur on tire : $b = E \cdot 10^7$ environ en unités électrostatiques.

Donc

$$E = 3,15 \cdot 10^3 \times 300 \text{ volts} = 0^{\text{volt}}, 94.$$

La discontinuité à cette température serait donc de l'ordre de grandeur du volt.

Il est à remarquer que ces résultats sont plus petits que ceux trouvés par Richardson (1) pour le platine et le carbone, à des températures supérieures à 1000° ; il est probable que le nombre des électrons libres et la discontinuité de potentiel à la surface augmentent avec la température.

En partant des résultats précédents, on peut trouver le nombre d'électrons libres à la température ordinaire dans l'atmosphère gazeuse.

On a

$$N' = N e^{-\frac{b}{T}};$$

pour $T = 300$, c'est-à-dire à 27°C. , on trouve que

$$N' = 10^{-26}.$$

On conçoit qu'un gaz puisse être considéré comme un isolant parfait, étant donné le nombre extraordinairement faible d'électrons libres qu'il contient à la température ordinaire.

3. *Émission des charges positives.* — Nous avons vu que, si la formation des centres neutres de la couche double, à partir des centres positifs et négatifs, est une

(1) RICHARDSON, *loc. cit.*

opération réversible, il existe à température constante la relation de Guldberg et Waage entre les concentrations :

$$C_1 C_2 = K \Gamma.$$

Si l'on augmente la température, l'équilibre va se déplacer et le coefficient K aura une nouvelle valeur.

L'application des principes de la Thermodynamique⁽¹⁾ au cas d'un équilibre chimique montre que le coefficient K est relié à la température par la relation

$$\frac{d \text{Log } K}{dT} = \frac{q}{2T^2},$$

q représentant la quantité de chaleur mise en jeu quand un centre positif se combine à un centre négatif pour donner un centre neutre.

A la température T , le coefficient aura donc la valeur intégrée

$$\text{Log } K = -\frac{q}{T} + \text{const.} \quad \text{ou} \quad K = A e^{-\frac{q}{T}}.$$

Quand la température augmente le coefficient K augmente; l'équilibre va donc se déplacer, une certaine quantité des centres neutres va se dissocier. Les centres positifs provenant de cette dissociation seront projetés dans le gaz, les centres négatifs dans le métal.

Admettons que la différence de potentiel au contact mercure-gaz varie peu quand la température augmente en présence d'un champ électrique. La formule de Richardson nous a montré, en effet, que le travail Φ , mis en jeu par un électron qui franchit la couche double, est constant quelle que soit la température. Les concentrations C_1 et C_2 des centres positifs et négatifs doivent alors être constantes; il faut donc, pour que l'équilibre subsiste, que le nombre de centres neutres dissociés soit de la

(1) VAN T'HOFF, *Leçons de Chimie physique*, p. 138.

forme

$$N = B e^{-\frac{q}{T}},$$

puisqu'on a

$$C_1 C_2 = K \Gamma$$

et que le produit $K \Gamma$ doit rester constant lorsque K a pris

la nouvelle valeur $A e^{-\frac{q}{T}}$. Il y aura donc dans le gaz une apparition de N_1 centres positifs, N_1 étant donné par la formule exponentielle

$$N_1 = B e^{-\frac{q}{T}}.$$

En l'absence d'un champ électrique extracteur, il s'établira un équilibre, car les charges positives envoyées dans le gaz et les charges négatives reçues par le métal diminueront les charges qui forment les feuillettes de la couche double; la différence de potentiel au contact deviendra plus petite, des électrons s'échapperont du métal; l'équilibre sera atteint quand les électrons projetés du métal seront en nombre égal à ceux que le métal reçoit.

Si les charges envoyées dans le gaz sont captées par un champ électrique, l'équilibre ne pourra s'établir que lorsqu'on aura extrait un nombre de centres

$$N_1 = B e^{-\frac{q}{T}}.$$

Mais le nombre des centres extraits dans une seconde par le champ n'est pas égal à N_1 , car les centres, dont la composante de la vitesse d'agitation thermique suivant la normale à la surface est supérieure et de sens inverse à la vitesse acquise par le centre sous l'action du champ électrique où il se trouve, ne sortiront pas.

Il faut donc, pour avoir le nombre des centres qui sortent dans 1 seconde, chercher le nombre de ceux de ces centres dont la composante de la vitesse d'agitation suivant la normale est supérieure à $-K_1 X$, K_1 étant la mo-

bilité du centre, X l'intensité du champ électrique : ce problème est résolu par la théorie cinétique et l'on trouve, comme on l'a vu pour les centres négatifs, une expression de la forme

$$\tilde{N} = N_1 \alpha T^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{\beta}{T}},$$

et, en remplaçant N_1 par sa valeur, on aura le nombre de centres positifs projetés dans le gaz et celui des centres négatifs projetés dans le métal.

Le courant de saturation sera donc lié à la température absolue par la relation

$$C = \alpha T^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{b}{T}},$$

analogue à celle qu'on a obtenue pour les centres négatifs. On peut écrire cette formule

$$\text{Log } C = A + \frac{1}{2} \text{Log } T - \frac{B}{T}.$$

L'expérience a donné pour les fils de cuivre, entre 300° et 460° C. :

C mesuré.	Log C.	T.	$\frac{1}{2} \text{Log } T.$	$\frac{1}{T}.$	Calculé.	
					Log C.	C.
2	0,301	573	1,379	0,00174	0,133	1,4
7	0,845	628	1,399	0,00269	0,815	6,5
28	1,447	673	1,414	0,00149	»	»
50	1,699	688	1,419	0,00145	»	»
64	1,806	693	1,420	0,00146	1,762	60
100	2	713	1,426	0,00140	2,015	104
165	2,217	733	1,432	0,00136	2,268	186

Les constantes A et B de la formule sont déterminées au moyen des valeurs obtenues dans deux des mesures : A et B connus, on calcule la valeur du courant que donnerait la formulé dans les autres mesures.

La vérification n'est pas bonne, on constate que le courant augmente moins rapidement que ne l'indiquerait la formule (1), cela semble tenir à l'oxydation du cuivre ; la

couche d'oxyde qui recouvre le fil a une influence sur l'émission des charges, influence d'autant plus sensible que la température est plus basse.

La formule est, en effet, mieux vérifiée pour des fils de cuivre à des températures plus élevées; entre 700° et 900° C., on a obtenu :

C mesuré.	Log C.	T.	$\frac{1}{2}$ Log T.	$\frac{1}{T}$.	Calculé.	
					Log C.	C.
5	0,699	988	1,497	0,00101	0,696	5
7	0,845	1009	1,502	0,000992	0,836	6,8
15	1,186	1055	1,511	0,000948	1,174	15
25	1,398	1088	1,518	0,000919	»	»
39	1,591	1118	1,524	0,000894	»	»
56	1,748	1143	1,529	0,000874	1,746	56
75	1,875	1163	1,534	0,000859	1,863	73
130	2,114	1198	1,538	0,000829	2,092	125

Comme l'approximation dans la mesure des courants était de l'ordre de $\frac{4}{40}$, on voit que la vérification est bonne.

Il est donc probable que l'oxydation est la cause qui empêche la vérification de la formule dans le premier cas.

D'ailleurs, avec des fils d'argent, la vérification est bonne, même aux températures relativement basses :

C mesuré.	Log C.	T.	$\frac{1}{2}$ Log T.	$\frac{1}{T}$.	Calculé.	
					Log C.	C.
6,5	0,804	653	1,408	0,001531	0,785	6
13	1,114	688	1,417	0,001453	1,134	13,5
20	1,301	706	1,424	0,001416	»	»
35	1,544	733	1,432	0,001362	»	»
93	1,968	786	1,447	0,001272	1,978	95
135	2,130	803	1,452	0,001245	2,118	130

ce qui vérifie la formule (1), aux erreurs d'expérience près.

Entre 550° et 800° C., on a avec des fils d'argent iden-

tiques :

C mesuré.	Log C.	T.	$\frac{1}{2}$ Log T.	$\frac{1}{T}$.	Calculé.	
					Log C.	C.
9	0,954	823	1,457	0,001215	»	»
18	1,255	858	1,466	0,001165	»	»
70	1,845	940	1,486	0,001062	1,870	74
120	2,079	968	1,493	0,001033	2,052	113

qui donne une vérification suffisante.

En résumé, la variation des charges positives en fonction de la température est donnée par la formule

$$i = AT^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{b}{T}}.$$

Sauf dans le cas où l'oxydation vient changer le phénomène, l'émission des charges positives et négatives suit donc la même loi, que Richardson a trouvée pour le platine dans les gaz aux basses pressions.

La théorie précédente nous donne très facilement l'explication de la fatigue du fil : s'il se forme à la surface du fil un composé stable, oxyde, sulfure, etc., la combinaison ainsi formée sépare les feuillets de la couche double; elle s'oppose, par conséquent, au contact et aux chocs des centres chargés qui forment les feuillets de la couche, l'équilibre réversible entre les centres chargés et les centres neutres est modifié; quand on augmente la température, l'émission des charges positives sera d'autant plus faible que la couche de la combinaison formée sera elle-même plus grande. La fatigue du fil est donc liée à l'altération de la surface métallique : cette fatigue est liée au temps par une relation de même forme que celle qui donne la vitesse d'une réaction chimique. Inversement, quand on nettoie la surface métallique, on doit obtenir une augmentation de l'émission.

En somme, l'émission des charges positives doit être d'autant plus faible que la surface du fil s'altère facilement.

L'expérience a bien donné des résultats d'accord avec ces conclusions.

Nous avons vu en outre qu'une réaction chimique un peu vive semble favoriser l'émission des charges positives sans avoir d'effet sur les charges négatives. Le sens de la différence de potentiel qui existe à la surface de séparation du métal et du gaz en donne la raison : cette différence de potentiel s'oppose en effet à l'émission des charges négatives, tandis qu'elle favorise l'émission des charges positives, puisque le feuillet positif est sur le métal et le feuillet négatif dans l'air.

V. — CONCLUSIONS.

La théorie des métaux et l'hypothèse qu'elle entraîne, d'une couche double à la surface de séparation du métal et du gaz, suffisent donc pour expliquer les émissions des charges étudiées expérimentalement dans les deux premiers Chapitres : il existerait à la surface de séparation du métal et du gaz un équilibre entre des centres chargés qui formeraient les feuillets de la couche double et des centres neutres qui sépareraient ces feuillets. Une modification de cet équilibre provoquera une émission de charges ; si l'on produit cette modification en faisant varier brusquement la surface on a les phénomènes électrocapillaires, si on la produit par une variation de température ce sont les phénomènes thermo-électriques.

RÉSUMÉ.

La thèse soutenue se résume ainsi :

Il y a à la surface de séparation d'un métal et du milieu environnant une différence de potentiel due à l'existence d'une couche électrique double, analogue à celle qu'on

admet à la surface de séparation d'un métal et d'un électrolyte : par conséquent, il doit y avoir dans le premier cas des phénomènes électrocapillaires et thermo-électriques analogues à ceux qui existent dans le second.

I.

Dans le premier Chapitre, j'ai montré comment les phénomènes découverts par M. Lippmann s'étendent aux gaz et isolants.

1. L'expérience de l'électromètre capillaire a été répétée en remplaçant l'électrolyte par un liquide faiblement conducteur ou par un isolant liquide ou gazeux rendu conducteur au moyen des rayons X.

2. J'ai refait également l'expérience de l'entonnoir et montré que, si l'on a soin de produire l'écoulement à travers une pointe métallique, les résultats sont de même sens que ceux trouvés pour les électrolytes.

3. Enfin j'ai mis en évidence l'existence, dans l'air avoisinant la goutte, de charges positives et négatives libérées.

II.

Dans le deuxième Chapitre, rattaché aux phénomènes thermo-électriques, j'ai étudié les charges émises par les métaux chauffés dans l'air à la pression ordinaire et trouvé des résultats analogues à ceux qu'on a obtenus dans les gaz aux basses pressions.

1. La fatigue du fil est due en grande partie à l'altération de la surface.

2. Le courant de saturation, pour les charges positives, preuve directe d'une ionisation, est lié à la température par une fonction exponentielle.

3. Les charges négatives apparaissent à température plus élevée que les charges positives; elles leur sont toujours inférieures et augmentent avec la température suivant une fonction exponentielle.

4. L'émission des charges positives ne peut s'expliquer uniquement par une oxydation du métal, car elle est de même ordre dans le gaz carbonique que dans l'air, et elle paraît plus faible dans l'oxygène.

5. Il y a, dans les ions produits par les métaux chauffés, de gros ions analogues à ceux qu'on trouve dans l'atmosphère ou dans les gaz issus de la flamme.

III.

Dans la troisième Partie, je montre comment la théorie électronique des métaux permet d'expliquer les résultats des deux premiers Chapitres.

Il existerait, à la surface de séparation métal-air, une couche double s'opposant à la sortie des électrons; cette couche résulterait d'un équilibre dynamique entre des centres chargés positivement et négativement et des centres neutres résultant de leur combinaison: cet équilibre serait régi par la loi de Guldberg et Waage. Une modification de cet équilibre serait suivie d'une émission de centres chargés dans le gaz et dans le métal.

1. Si la modification se fait par une brusque variation de la surface, on obtient les résultats du premier Chapitre.

2. Si la modification se fait par une augmentation de température il doit y avoir émission de centres positifs dans le gaz. L'application des lois trouvées pour un équilibre chimique quelconque permet d'obtenir la formule donnant la variation de l'émission des charges positives en fonction de la température; la fatigue du fil s'expliquant par une altération de la surface.

3. L'émission des charges négatives vérifie la formule que Richardson a obtenue pour les gaz aux basses pressions.

Vu et approuvé :

Paris, le 22 février 1908.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,

PAUL APPELL.

Vu et permis d'imprimer :

Paris, le 22 février 1908.

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,

L. LIARD.



SECONDE THÈSE.

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Vu et approuvé :

Paris, le 22 février 1908.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,

PAUL APPELL.

Vu et permis d'imprimer :

Paris, le 22 février 1908.

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,

L. LIARD.

PARIS. — IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS.

41312 Quai des Grands-Augustins, 55.
